

Адсорбція хлориду додециламонію і додецилсульфату натрію парафіном

Одеській національній університет імені І.І. Мечникова, кафедра фізичної та колоїдної хімії

Доповідач – студ. 4 курсу О.О. Бондар, Наук. керівник – д.х.н., проф. Стрельцова О.О.

Адсорбція поверхнево-активних речовин (ПАР) на твердих поверхнях із водних розчинів являється основою багатьох технологічних процесів. Однак до теперішнього часу адсорбція ПАР на неполярних адсорбентах недостатньо вивчена. Дослідження в цьому напрямку інтенсивно ведуться вченими, переважно іноземними. Одним з основних етапів вивчення закономірностей адсорбції ПАР є вивчення рівноваги сорбції з використанням сучасних сорбційних моделей, що описують ізотерми адсорбції і дають змогу обчислити основні параметри процесу. В більшості робіт опис ізотерм адсорбції обмежується застосуванням сорбційних рівнянь Ленгмюра і Фрейндліха, що обмежує можливість встановлення механізму адсорбції ПАР, і тому, необхідно використовувати комплекс декількох рівнянь одночасно, що доповнюють одне одного.

В представленій роботі досліджувана адсорбція різного типу ПАР парафіном і проведено моделювання за допомогою найбільш розповсюджених сорбційних рівнянь.

В якості об'єктів дослідження були вибрані: хлорид додециламонію (ХДДА – $C_{12}H_{25}NH_3Cl$) – катіонна ПАР і додецилсульфат натрію (ДДСН – $C_{12}H_{25}OSO_3Na$) – аніонна ПАР. В якості низькоенергетичної твердої гідрофобної поверхні використовували парафін у вигляді 1% водної суспензії, яку отримували шляхом ультразвукового диспергування останнього за допомогою УЗГ 13-01/22 з частотою стриктера 22 кГц в дистильованій воді, нагрітій до температури 353 К.

В даній роботі проведено аналіз ізотерм адсорбції різної природи ПАР за допомогою рівнянь Генрі, Фрейндліха, Ленгмюра, Дубініна-Радускевича відповідно $A = K_F \cdot C_p$ $\ln A = \ln K_F + (1/n) \cdot \ln C_p$

$$C_p / A = (1 / (A_\infty \cdot \beta_L)) + C_p / A_\infty \quad \ln A = \ln A_\infty - \frac{R^2 T^2}{E^2} [\ln(1 + 1/C_p)]^2 \cdot$$

Критерієм вірності рівняння є метод випрямлення кривих, проведених за даними експерименту у відповідних координатах.

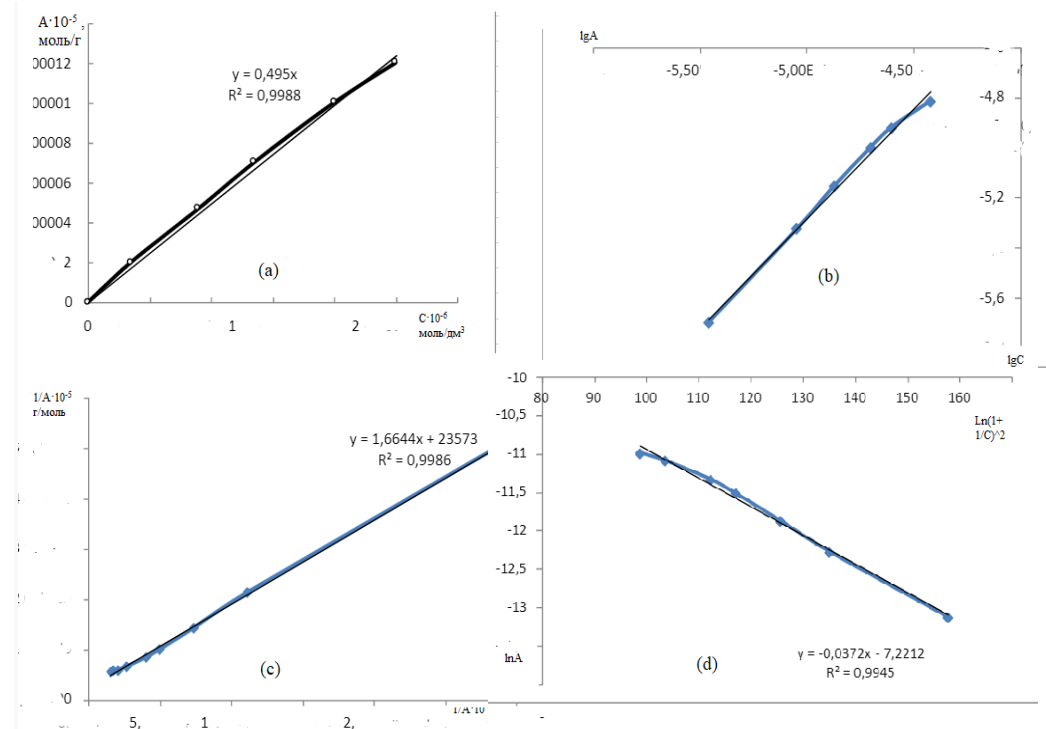


Рис. 1. Лінеаризовані ізотерми адсорбції ДДАХ: (а) ізотерма адсорбції Генрі; (б) ізотерма адсорбції Френдліха; (с) ізотерма адсорбції Ленгмюра; (д) ізотерма адсорбції Дубініна-Радускевича

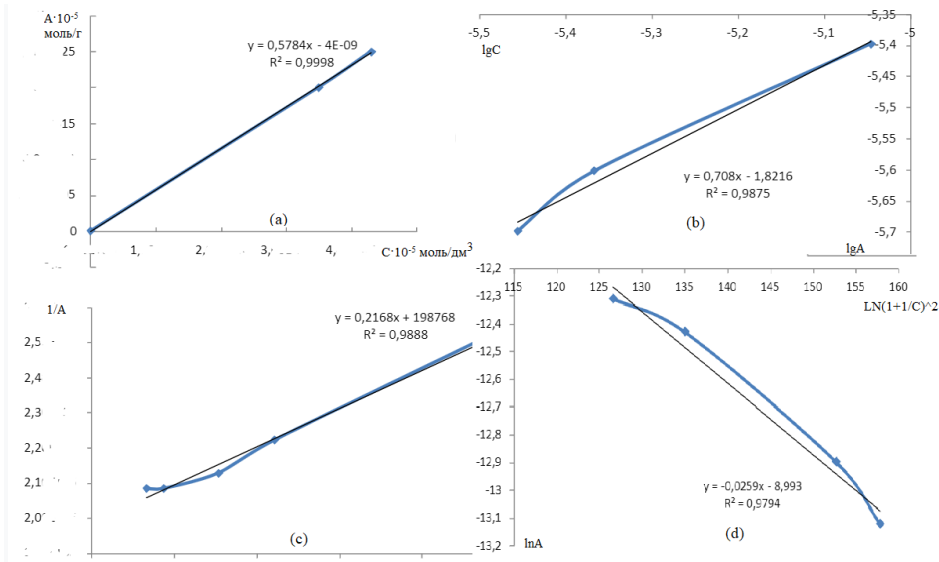


Рис. 2. Лінеаризовані ізотерми адсорбції ДДСН: (а) ізотерма адсорбції Генрі; (б) ізотерма адсорбції Френдліха; (с) ізотерма адсорбції Ленгмюра; (д) ізотерма адсорбції Дубініна-Радушкевича

Аналіз показує, що запропоновані моделі добре описують експериментальні ізотерми в певних концентраційних діапазонах. Розрахунки показують, що рівняння Ленгмюра описує найбільшу ділянку ізотерм адсорбції, ніж рівняння Фрейдліха і Дубініна-Радушкевича. Адсорбційна активність ХДДА більша, ніж ДДСН, значення K_L суттєві, що характерно для систем з підвищеною вибірковою адсорбції. Рівняння Фрейдліха добре описує ізотерми адсорбції досліджуваних ПАР парафіном. Значення $n > 1$ вказують на сприятливий ідеальний характер адсорбції, частка адсорбованих іонів (молекул) ДДСН і ХДДА в цій області мала, для того, щоб вони могли взаємодіяти між собою і утворювати асоціати. Тому утворюється розріджений адсорбційний шар, в якому вуглеводневі радикали ПАР розташовуються під деяким кутом до поверхні, а полярні групи звернені вглиб розчину. Величини K_F характеризують адсорбційну ємність сорбенту і свідчать про спорідненість ПАР до парафіну. Чисельні значення константи K_F і константа рівняння Дубініна-Радушкевича A_{DR} більші для адсорбції ХДДА ніж для адсорбції ДДСН. Величини характеристичної енергії адсорбції (E) невеликі, що дозволяє передбачати фізичний механізм адсорбції досліджуваних ПАР парафіном. Значення констант Генрі, які характеризують розподіл ПАР між об'ємом розчину і поверхневим шаром адсорбенту, для адсорбції ДДСН вище ніж для адсорбції ДДСН.

Таким чином, встановлено, що застосовані рівняння ізотерм адсорбції дозволили визначити області концентрацій, які є найбільш інформативними для отримання основних параметрів процесу адсорбції досліджуваних ХДДА і ДДСН на поверхні парафіну. Адсорбція ДДСН, ХДДА на низькоенергетичній твердій поверхні парафіну обумовлена дією дисперсійних сил, про що свідчать значення параметрів рівняння Фрейдліха (для ДДСН і ХДДА $n > 1$ і Дубініна-Радушкевича $E = 7 - 9$). По мірі заповнення адсорбційного шару (коли істотну роль починають відігравати гідрофобні взаємодії між вуглеводневими радикалами молекул ПАР, адсорбованих на парафіні, і тих, що знаходяться в об'ємі розчину. Ці взаємодії призводять до утворення асоціатів ПАР на твердій поверхні (рівняння Ленгмюра $A_{\infty} = (5,3-21,3) \cdot 10^{-6}$ моль/г,

Константи сорбційних рівнянь	Численні значення констант сорбційних рівнянь	
	ДДАХ	ДДСН
Рівняння Ленгмюра		
$A_{\infty} \cdot 10^6, \text{ моль} \cdot \text{г}^{-1}$	21,3	5,3
$K \cdot 10^{-5}, \text{ дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$	1,42	1,46
Інтервал $C_p \cdot 10^5, \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$	0,35-6,6	0,43-3,0
R^2	0,9986	0,9888
Рівняння Генрі		
$K_H, \text{ дм}^3/\text{г}$	0,49	0,58
Інтервал $C_p \cdot 10^5, \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$	0-2,5	0-0,43
R^2	0,9964	0,9998
Рівняння Фрейдліха		
$K_F, \text{ моль}^{1-1/n} \cdot (\text{дм}^3)^{1/n} \cdot \text{г}^{-1}$	0,124	0,015
n	1,20	1,41
Інтервал $C_p \cdot 10^5, \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$	0,35-3,8	0,35-0,90
R^2	0,9949	0,9875
Рівняння Дубініна-Радушкевича		
$E, \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	8,87	7,30
$A_{DR} 10^4, \text{ моль} \cdot \text{г}^{-1}$	$7,31 \cdot 10^{-3}$	$1,24 \cdot 10^{-3}$
Інтервал $C_p \cdot 10^5, \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$	0,35-4,80	0,35-1,30
R^2	0,9945	0,9794