

АДСОРБЦІЯ ХЛОРИДІВ АЛКІЛАМОНІЮ ОКСИДАМИ АЛЮМІНІЮ І ЗАЛІЗА (III)

Проаналізовано коректність використання рівнянь Фрейндліха, Гільдебранда, Ленгмюра, Хілла – де Бура для опису експериментально отриманих ізотерм адсорбції хлоридів алкіламонію (ХАА) на оксидах алюмінію і заліза (III). Встановлено, що найбільш повно ізотерми адсорбції вдається описати за допомогою рівняння Ленгмюра. Досить високі значення стандартної вільної енергії Гіббса адсорбції (30,9 – 36,7 кДж/моль) для всіх гомологів ХАА вказують на помітне їхнє споріднення до поверхні оксидів алюмінію і заліза (III), що дає змогу їх ефективно використовувати як адсорбенти та флотаційні носії.

Ключові слова: адсорбція, ПАР, рівняння, ізотерма, водоочищення.

Теоретичні та експериментальні дослідження адсорбції поверхнево-активних речовин (ПАР) на межі розподілу фаз розчин – тверде тіло актуальні для подальшого розвитку й удосконалення теорій адсорбції [1–3]. Важливо обрати рівняння, за допомогою якого можна найповніше описати експериментально одержані ізотерми адсорбції ПАР твердими адсорбентами. Це необхідно і для розв'язання цілої низки практичних завдань, перш за все пов'язаних з водоочищенням, з диспергуванням твердих тіл у воді, що базується на мийній здатності ПАР і т. п.

Мета розвідки – вивчити адсорбцію хлоридів алкіламонію (ХАА) слабколужними оксидами алюмінію і заліза (III) і вибрати рівняння, що найдокладніше описує одержані ізотерми адсорбції.

Вивчали водні розчини хлоридів алкіламонію (ХАА), що містять у вуглеводневому радикалі від 12 до 18 атомів вуглецю, а саме: хлориди додецил-, гексадецил- і октадециламонію (ХДДА, ХГДА, ХОДА). Як адсорбенти використовували оксиди алюмінію і заліза (III) марки «Acros organics» (Бельгія), ізоелектрична точка (ІЕТ) заряду поверхні яких становила ~ 7 [1, 4].

Дослідження з адсорбції проводили за такою методикою: в скляні колби ємністю 100 мл, що містили 50 мл водного розчину ХАА (концентрація розчинів ХАА не перевищувала критичної концентрації міцелоутворення останніх [5]: $C_{12}H_{25}NH_3Cl - 1,5 \cdot 10^{-2}$, $C_{16}H_{33}NH_3Cl - 6,6 \cdot 10^{-4}$, $C_{18}H_{37}NH_3Cl - 2,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л), при рН 7,5 і температурі 20 °С вводили визначну кількість адсорбенту. Колбу закривали добре притертою склянню пробкою і струшували протягом часу, необхідного для встановлення адсорбційної рівноваги між розчином адсорбату і адсорбентом.

Потім вміст колб центрифугували у лабораторній центрифугі типу ЦЛС-3 зі швидкістю 3000 об./хв. Розчин після центрифугування відділяли від осаду і аналізували щодо вмісту ХАА. Величину адсорбції ХАА розраховували за зміною його концентрації в розчині до і після адсорбції. Концентрацію розчинів ХАА визначали колориметрично за стандартною методикою [6]. Дані використовували для будови ізотерм адсорбції (рис. 1).

Одержані ізотерми адсорбції ХАА на оксиді алюмінію та оксиді заліза (III) в досліджуваній ділянці концентрацій однотипні і мають складний зигзагоподібний вигляд. Це пов'язано як зі зміною на визначеному етапі протікання процесу механізму взаємодії ПАР з адсорбентами, так і з полімолекулярним характером адсорбції. За існуючими даними [7] подібні ізотерми характерні для систем, в яких відбувається адсорбція органічних монофункціональних речовин із достатньо великим міжмолекулярним притяганням, і перед актом адсорбції молекули (іони) збираються в агрегати.

Слід відмітити, що, за класифікацією Джайлса [8], ізотерми адсорбції ХАА як на оксиді алюмінію, так і на оксиді заліза (III) в ділянці невеликих концентрацій належать до L(3)-типу. Це дає змогу припустити, що адсорбція протікає за фізичним механізмом, який зумовлений дією дисперсійних сил, утворенням водневих зв'язків і гідрофобних взаємодій.

Для одержання основних характеристик адсорбції ХАА на оксиді алюмінію і на оксиді заліза (III) використовували в лінійному вигляді рівняння Фрейндліха, Ленгмюра [9], Хілла – де Бура [10] і рівняння Гільдебранда, що базується на реліктивній моделі адсорбції [11].

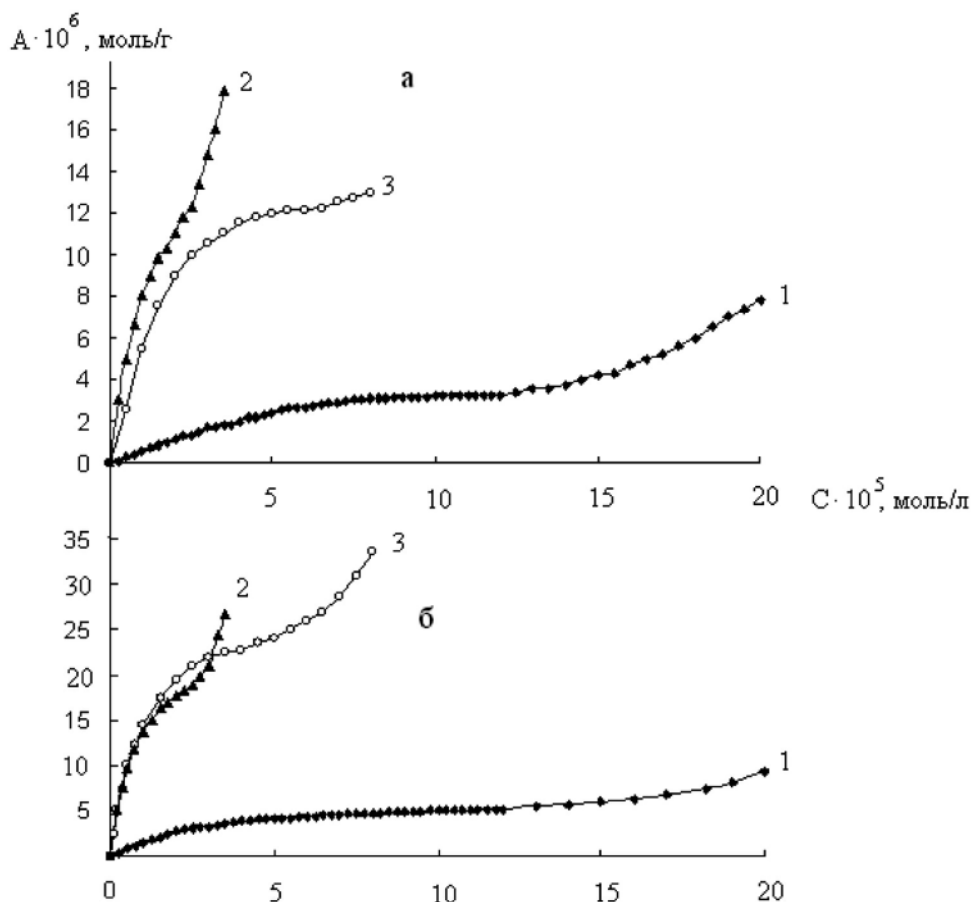


Рис. 1. Ізотерми адсорбції хлоридів: 1 – додецил-, 2 – гексадецил-, 3 – октадециламонію на оксиді алюмінію (а) і оксиді заліза (III) (б)

Таблиця 1. Основні параметри адсорбції хлоридів алкіламонію на оксидах алюмінію і заліза (III), одержані з використанням рівнянь Фрейндліха, Гільденбранда

Адсорбент	$C \cdot 10^5$, моль/л	β_ϕ	n	a	k	$-B$
$C_{12}H_{25}NH_3Cl$						
Al_2O_3	0,75-6,00	17	1,1	0,9	41,1	198,0
Fe_2O_3	0,50-7,75	1,4	1,7	0,6	3,4	89,5
$C_{16}H_{33}NH_3Cl$						
Al_2O_3	0,25-1,50	17,1	1,5	0,7	41,2	434,7
Fe_2O_3	0,18-1,50	8,0	1,8	0,6	19,2	680,2
$C_{18}H_{37}NH_3Cl$						
Al_2O_3	0,30-4,50	14,6	1,5	0,7	35,2	284,3
Fe_2O_3	0,35-4,50	19,3	2,3	0,4	4,7	224,0

Перевірка формальної застосовності найбільш поширеного рівняння Фрейндліха:

$$\ln A = \ln \beta_\phi + \frac{1}{n} \ln C_p, \quad (1)$$

де A – адсорбція ХАА (ммоль/г), що відповідає його рівноважній концентрації C_p у розчині; β_ϕ і

n – константи, що характеризують процес адсорбції; показала, що з його допомогою можна описати невеликі середні концентраційні ділянки $(0,25 - 7,75) \cdot 10^{-5}$ і $(0,18 - 7,75) \cdot 10^{-5}$ моль/л ізотерм адсорбції ХАА відповідно на оксиді алюмінію і на оксиді заліза (III) (табл. 1).

Константа рівняння Фрейндліха n , що характеризує ступінь асоціації молекул (іонів) ПАР у адсорбційному шарі, незалежно від природи адсорбенту, для всіх гомологів ХАА більша за одиницю ($n = 1,1-2,3$). Це свідчить про те, що в процесі адсорбції ХАА на поверхні твердої фази поряд з іонами і молекулами беруть участь і агрегати ПАР, особливо це стосується довголанцюгового гомолога ХАА – ХОДА. Під час адсорбції ХАА на оксиді заліза (III) дуже виразно спостерігається закономірність $n(C_{18}H_{37}NH_3Cl) > n(C_{16}H_{33}NH_3Cl) > n(C_{12}H_{25}NH_3Cl) - 2,3 > 1,8 > 1,7$, а при адсорбції ХАА на оксиді алюмінію $n(C_{18}H_{37}NH_3Cl) = n(C_{16}H_{33}NH_3Cl) > n(C_{12}H_{25}NH_3Cl) - 1,5 = 1,5 > 1,1$. Це дає підстави погодитися з твердженням авторів праці [7] і пов'язати цей процес із певним упакуванням частинок адсорбату в адсорбційному шарі на поверхні оксидів алюмінію і заліза (III), коли одна

молекула (іон) або агрегат ПАР може займати два і більше адсорбційних центри.

Значення константи β_{ϕ} коливаються в широких межах від 1,4 до 17,1.

Рівняння Гільдебранда:

$$A = \frac{k \cdot C_p^\alpha}{RT - B \cdot C_p}, \quad (2)$$

де A – адсорбція ХАА (моль/г), що відповідає його рівноважній концентрації C_p в розчині; k і α – константи; B – питома потенційна енергія парних взаємодій адсорбат–адсорбат, адсорбат–розчинник (вода), розчинник–розчинник в адсорбційній системі; виконується в діапазоні концентрацій $(0,20 - 10,0) \cdot 10^{-5}$ і $(0,15 - 10,0) \cdot 10^{-5}$ моль/л при адсорбції ХАА на оксиді алюмінію і оксиді заліза (III) відповідно.

Для графічного визначення питомої потенційної енергії парних взаємодій B при великих концентраціях використовували рівняння [12]:

$$B \cdot C = RT - \frac{k \cdot C^\alpha}{A}, \quad (3)$$

в якому константи k і α були попередньо знайдені за перетвореним і логарифмованим у ділянці малих концентрацій (коли $B \cdot C \ll RT$) рівняння (2):

$$\ln A = \ln k + \alpha \ln C_p - \ln RT. \quad (4)$$

Рівняння (4) дещо подібне до рівняння Фрейндліха в логарифмованому вигляді, виходячи з цього, можна стверджувати, що константа (α) перетвореного рівняння Гільдебранда є аналогом константи ($1/n$) рівняння Фрейндліха. Зі збільшенням довжини вуглеводневого радикала константа α зменшується як при адсорбції ХАА на оксиді алюмінію: $\alpha(C_{12}H_{25}NH_3Cl) > \alpha(C_{16}H_{33}NH_3Cl) = \alpha(C_{18}H_{37}NH_3Cl) - 0,9 > 0,7 = 0,7$, так і при адсорбції ХАА на оксиді заліза (III): $\alpha(C_{12}H_{25}NH_3Cl) > \alpha(C_{16}H_{33}NH_3Cl) \approx \alpha(C_{18}H_{37}NH_3Cl) - 0,6 > 0,4 \approx 0,4$ (з урахуванням округлення чисел до десятків).

Розрахункові значення параметра B , представлені в табл. 1, залежать від природи адсорбенту і ПАР. У випадку незмінної природи адсорбенту (або оксиду алюмінію, або оксиду заліза (III)) в гомологічному ряду ХАА максимальне значення (за абсолютною величиною) параметра B припадає на хлорид гексадециламонію: $B(C_{16}H_{33}NH_3Cl) > B(C_{18}H_{37}NH_3Cl) > B(C_{12}H_{25}NH_3Cl) - 434,7 > 284,3 > 198,0$ (при адсорбції ХАА на оксиді алюмінію) і $B(C_{16}H_{33}NH_3Cl) > B(C_{18}H_{37}NH_3Cl) > B(C_{12}H_{25}NH_3Cl) - 680,2 > 224,0 > 89,5$ (при адсорбції ХАА на оксиді заліза (III)). Значення параметра (B), що є енергетичною характеристикою адсорбційної

системи в цілому, симбатно зміні значення адсорбційно-міцелярного енергетичного співвідношення (АМЕС) ПАР, яке є відношенням стандартної вільної енергії Гіббса адсорбції ПАР на межі поділу фаз розчин – тверде тіло до стандартної вільної енергії Гіббса міцелоутворення ПАР ($\Delta G_{\text{міц}}^0$). Як було встановлено [13], в гомологічному ряду ХАА найкраще адсорбується хлорид гексадециламонію, значення АМЕС якого дорівнює одиниці.

Рівняння Ленгмюра:

$$\frac{C_p}{A} = \frac{1}{A_{\infty}\beta_l} + \frac{1}{A_{\infty}} \cdot C_p, \quad (5)$$

де C_p – рівноважна концентрація ХАА в розчині; β_l – константа; A_{∞} – максимальна (гранична) адсорбція ХАА; A – адсорбція, що відповідає рівноважній концентрації ХАА в розчині, дає змогу описати експериментально одержані ізотерми адсорбції ХАА як на оксиді заліза (III), так і на оксиді алюмінію практично до точки перетину: від $0,75 \cdot 10^{-5}$ до $12,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л (при адсорбції ХДДА) від $(0,18 - 0,25) \cdot 10^{-5}$ до $2,50 \cdot 10^{-5}$ моль/л (при адсорбції ХГДА) і від $0,30 \cdot 10^{-5}$ до $4,50 \cdot 10^{-5}$ моль/л (при адсорбції ХОДА) (рис. 1, табл. 2).

Враховуючи витискувальний характер адсорбції, використали константу (K), пов'язану з константою Ленгмюра β_l [1]:

$$K = \gamma \beta_l \frac{S_p}{S_a}, \quad (6)$$

де γ – число молей розчинника в 1 кг його маси (у випадку води $\gamma = 55,5$ моль/кг); S_a і S_p – площі, що займають на поверхні адсорбенту відповідно молекули (іони) адсорбованого ПАР і розчинника.

Аналіз констант адсорбційної взаємодії (табл. 2), які характеризують адсорбцію ХАА оксидами алюмінію і заліза (III), дозволив стверджувати, що досліджувані системи належать до систем з підвищеною вибірковою адсорбцією: значення (K) достатньо великі (320 – 3500 л/ммоль) і незалежно від природи адсорбенту збільшуються зі зростанням довжини вуглеводневого радикала ХАА, досягаючи максимального значення у випадку адсорбції ХГДА. При фіксованій довжині вуглеводневого радикалу ХАА мають більше споріднення до поверхні оксиду заліза (III), ніж до поверхні оксиду алюмінію. Так, наприклад, при адсорбції ХГДА оксидом заліза (III) значення константи (K) становить 3500 л/ммоль, а при адсорбції оксидом алюмінію – 1930 л/ммоль.

Числові величини граничної адсорбції досліджуваних ПАР (A_{∞}), знайдені за тангенсом кута нахилу прямої залежності (C_p/A) = $f(C_p)$, узго-

Таблиця 2. Основні параметри адсорбції хлоридів алкіламонію на оксидах алюмінію і заліза (III), одержані з використанням рівнянь Ленгмюра, Хілла–де Бура

Адсорбент	$C \cdot 10^5$, моль/л	$A_\infty \cdot 10^6$, моль/г	$K \cdot 10$, л/моль	$\Delta G_{\text{адс}}^0$, кДж/моль	$K_1 \cdot 10^{-4}$	K_2
$C_{12}H_{25}NH_3Cl$						
Al_2O_3	0,75–12,00	5,9	320	30,9	0,75	3,3
Fe_2O_3	0,75–12,00	6,5	900	33,3	0,70	5,8
$C_{16}H_{33}NH_3Cl$						
Al_2O_3	0,25–2,50	18,6	1930	35,2	4,00	3,2
Fe_2O_3	0,18–2,50	24,4	3500	36,7	1,85	6,2
$C_{18}H_{37}NH_3Cl$						
Al_2O_3	0,30–4,00	18,7	1100	33,9	2,50	3,3
Fe_2O_3	0,35–4,00	28,6	2700	36,0	1,50	6,1

джуються з величинами їхньої граничної адсорбції, одержаними за допомогою математичної обробки ізотерм адсорбції в програмі Table Curve Windows v1.10 (з точністю до $R^2 = 0,98$). У міру збільшення довжини вуглеводневого радикала ХАА величина граничної адсорбції ХАА на оксидах алюмінію і заліза (III) монотонно зростає (табл. 2).

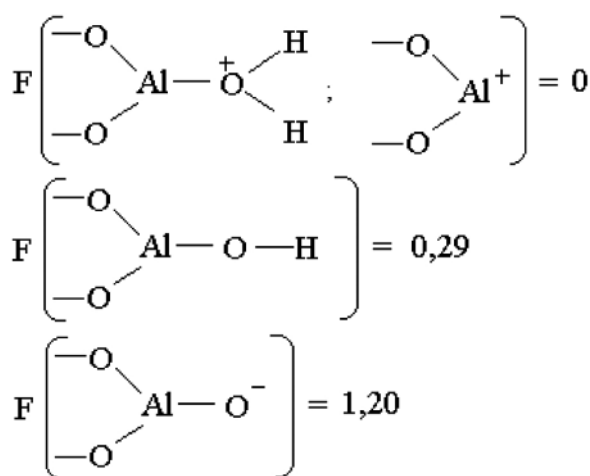
Для з'ясування термодинамічної вигідності протікання процесу адсорбції ХДДА, ХГДА, ХОДА на оксидах алюмінію і заліза (III) використовували величину стандартної вільної енергії Гіббса адсорбції ($\Delta G_{\text{адс}}^0$):

$$\Delta G_{\text{адс}}^0 = -RT \ln K. \quad (7)$$

При розрахунку величини $\Delta G_{\text{адс}}^0$ за стандартний стан було прийнято нескінченно мале заповнення адсорбційного шару при нескінченно малій концентрації розчину ХАА [1].

Величина $\Delta G_{\text{адс}}^0$ залежить від довжини вуглеводневого радикалу ПАР і від природи адсорбенту. Зі зростанням довжини вуглеводневого радикала ХАА значення $\Delta G_{\text{адс}}^0$ зростають (за абсолютною величиною), досягаючи максимуму у випадку адсорбції ХГДА (значення АМЕС якого дорівнює одиниці). Достатньо високі значення $\Delta G_{\text{адс}}^0$ для всіх гомологів ХАА вказують на спорідненість до поверхні оксидів і, значить, на можливість їх використання як адсорбентів і флотаційних носіїв. Причому за однакової довжини вуглеводневого радикала процес адсорбції ХАА на оксиді заліза (III) є термодинамічно вигіднішими ($-\Delta G_{\text{адс}}^0 = 33,3 - 36,7$ кДж/моль) ніж на оксиді алюмінію ($-\Delta G_{\text{адс}}^0 = 30,9 - 36,7$ кДж/моль).

Високі значення вільної енергії Гіббса адсорбції для всіх гомологів ХАА підтверджують запропонований нами механізм адсорбції – електростатичну взаємодію в дифузійній частині подвійного електричного шару, оскільки навіть в ізоелектричній точці існують негативно заряджені функціональні групи (F) [4]:



Використання рівняння Хілла – де Бура:

$$\frac{\theta}{1-\theta} + \ln \frac{\theta}{1-\theta} - \ln C_p = \ln K_1 - K_2 \theta, \quad (8)$$

де $\theta = A/A_\infty$ – ступінь заповнення поверхні адсорбенту адсорбатом, K_1 і K_2 – константи, що характеризують взаємодію адсорбованих молекул (іонів) ПАР з поверхнею адсорбенту і між собою відповідно, для опису експериментально одержаних ізотерм адсорбції ХАА на оксидах алюмінію і заліза (III) показало, що воно виконується в ділянці концентрацій $(0,20 - 11,0) \times 10^{-5}$ моль/л. Указаний діапазон концентрацій виявляється досить близьким до діапазону концентрацій, у якому виконується рівняння Ленгмюра.

Значення константи K_1 у рівнянні Хілла – де Бура, що характеризує взаємодію адсорбат–адсорбент, мало змінюється як від природи адсорбату (від довжини вуглеводневого радикала ПАР), так і від природи адсорбенту. Зі зростанням довжини вуглеводневого радикала ХАА константа K_1 змінюється аналогічно константі адсорбційної рівноваги: збільшується від $0,75 \cdot 10^4$ до $4,0 \cdot 10^4$. (при адсорбції на оксиді алю-

мінію) і від $0,70 \cdot 10^4$ до $1,85 \cdot 10^4$ (при адсорбції на оксиді заліза (III)), досягаючи максимального значення для ХГДА. Значення константи K_2 залежить від природи адсорбенту (збільшується ~ у 1,5–2 рази для оксиду заліза (III) порівняно з оксидом алюмінію) і для всіх гомологів ХАА є величиною постійною (табл. 2), що вказує на помітну міжмолекулярну взаємодію ХАА на поверхні адсорбенту [1] (межі $10 > K_2 > 0$). На утворення на поверхні використаних оксидів агрегатів ПАР вказують досить високі значення ступеня заповнення поверхні адсорбенту адсорбатом ($\theta \rightarrow 1$).

Викладене вище дає змогу дійти висновку, що механізм адсорбції ХАА на оксидах алюмінію і заліза (III) має змішаний характер, де значну роль відіграють гідрофобні взаємодії.

Таким чином, нами встановлено, що ізотерми адсорбції ХАА на оксидах алюмінію і заліза (III) найбільш повно вдається описати за допомогою рівняння Ленгмюра. Досить високі значення $\Delta G_{\text{адс}}^0$ (30,9 – 36,7 кДж/моль) для всіх гомологів ХАА вказують на помітне споріднення до поверхні оксидів алюмінію і заліза (III), що дає змогу ефективно використовувати їх як адсорбенти і флотажні носії.

- [1] Когановский А. М. Физико-химические основы извлечения поверхностно-активных веществ из водных растворов и сточных вод / А. М. Когановский, Н. А. Клименко. – К. : Наук. думка, 1978. – 175 с.
- [2] Парфит Г. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел. / Г. Парфит, К. Рочестер. – М. : Мир, 1986. – 488 с.
- [3] Когановский А. М. Адсорбция органических веществ из воды / А. М. Когановский, Н. А. Клименко, Т. М. Левченко, И. Г. Рода. – Л. : Химия, 1990. – 256 с.
- [4] Чеботарев А. Н. Кислотно-основные свойства оксидов алюминия различных типов / А. Н. Чеботарев, Т. М. Щербакова, Е. Н. Курта, Е. В. Трущ // Вісник ОНУ. Серія «Хімія». – 2006. – Т. 11, Вип. 2. – С. 112–120.
- [5] Поверхностно-активные вещества : Справочник / Под ред. А. А. Абрамзона, Г. Н. Гаевого. – Л. : Химия, 1979. – 376 с.
- [6] Абрамзон А. А. Поверхностно-активные вещества. Синтез, анализ, свойства, применение : Учебное пособие для вузов / А. А. Абрамзон, Л. П. Зайченко, С. И. Файнгольд. – Л. : Химия. 1988. – 200 с.
- [7] Березюк В. Г. Сорбция ионогенных поверхностно-активных веществ на осадках оксигидратов / В. Г. Березюк // Журн. физ. химии. – 1978. – Т. 52, № 5. – С. 1245–1248.
- [8] Giles C. H. General treatment and adsorption isotherm. I. Theoretical / C. H. Giles, A. A. Huitson // J. Colloid. and Interface Sci. – 1974. – Vol. 476, № 3. – P. 755–756.
- [9] Воюцкий С. С. Курс коллоидной химии / С. С. Воюцкий. – М. : Химия, 1975. – 511 с.
- [10] Фридрихсберг Д. А. Курс коллоидной химии / Д. А. Фридрихсберг. – Л. : Химия, 1984. – 368 с.
- [11] Hildebrand J. H. Solubility of Non Electrolytes / J. H. Hildebrand, R.Scott. – New York : 1949. – 325 p.
- [12] Kutarov V. V. Using of the lattice model for description of isotherms of organic substances adsorption from water solutions / V. V. Kutarov, B. M. Kats // Adsorption Science & Technology. – 2001 – Vol. 19, N 4. – P. 273–278.
- [13] Стрельцова О. О. Фізико-хімічні основи флотаційного виділення іоногенних поверхнево-активних речовин із водних розчинів і стічних вод / О. О. Стрельцова. – Одеса : Астропринт, 1997. – 140 с.

E. Streltsova, O. Voliuvach, I. Puzyreva

ADSORPTION OF ALKYLAMMONIUM CHLORIDES (AACl) BY OXIDES ALUMINUM AND IRON (III)

The correctness of use of the equations of Freundlich, Hildebrand, Langmuir, Hill – de Bur for the description of experimentally received isotherms of adsorption of alkylammonium chlorides (AACl) by oxides aluminum and iron (III) is analysed. It is established, that is the most full of an isotherm of adsorption it is possible to describe with the help of equation Langmuir. High enough values of standard free energy Gibbs of adsorption (30,9 – 36,7 kJ/mol) for all homology AACl specify their appreciable affinity to a surface oxides aluminum and iron (III) that allows to use effectively them in quality adsorbent and flotation carriers.

Keywords: isotherms, adsorption, equations, adsorbent, flotation carriers.