

На правах рукописи



004603035

Балмасова Ольга Владимировна

**АДСОРБЦИЯ ЖИРНЫХ КИСЛОТ ИЗ РАСТВОРОВ
ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА ПОВЕРХНОСТИ
ФЕРРИТОВ ЖЕЛЕЗА, МАРГАНЦА И МЕДИ**

02.00.04 – физическая химия

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

- 3 ИЮН 2010

Иваново – 2010

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук Институте химии растворов РАН

Научный руководитель:
кандидат химических наук,
старший научный сотрудник

Королев Виктор Васильевич

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор

Улитин Михаил Валерьевич

доктор физико-математических наук,
профессор

Фомкин Анатолий Алексеевич

Ведущая организация:

Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
Владимирский государственный университет

Защита состоится 27 мая 2010 г. в 14 часов на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 002.106.01 при Учреждении Российской академии наук Институте химии растворов РАН, 153045, г. Иваново, ул. Академическая, д. 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Учреждения Российской академии наук Института химии растворов РАН.

Автореферат разослан 24 апреля 2010 г.

Ученый секретарь совета по защите
докторских и кандидатских диссертаций



Антина Е. В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Повышенный интерес исследователей к нанобъектам вызван обнаружением у них необычайных физических и химических свойств. Одной из главных причин изменения физико-химических свойств малых частиц по мере уменьшения их размеров является возрастание в них относительной доли «поверхностных» атомов, находящихся в иных условиях, чем атомы объемной фазы, что с энергетической точки зрения приводит к возрастанию доли поверхностной энергии в ее химическом потенциале. Особое место среди уникальных физических свойств наночастиц занимают магнитные свойства, в которых наиболее отчетливо проявляются различия между объемным материалом и наноматериалом.

Магнитные ферриты переходных металлов находят все большее применение в современных нанотехнологиях. Они широко используются в электронике, в материаловедении, в медицине. Такое широкое применение основано на способности магнитных наночастиц откликаться на воздействие внешнего магнитного поля.

При синтезе магнитных наноферритов, обладающих высокой агрегативной и термодинамической устойчивостью, важнейшую роль играют процессы адсорбции из растворов - их изучение позволяет ответить на многие вопросы теоретического и прикладного характера: строение поверхностных слоев, влияние природы растворителя и ПАВ на адсорбционную способность магнитных частиц.

Адсорбционные процессы являются основополагающими при синтезе магнитных жидкостей – уникальных систем, сочетающих свойства магнитного материала и жидкости с возможностью управления объемными, теплофизическими и оптическими характеристиками магнитным полем.

Работа выполнена в соответствии с утвержденным планом научных исследований ИХР РАН по теме: «Магнетохимия растворов и гетерогенных систем. Термодинамика магнитных коллоидных систем» (номер гос. регистрации: 01.96 0004090). На различных этапах работа была поддержана грантами РФФИ (03-03-32996, 08-03-00532а) и программой Президиума РАН «Фундаментальные проблемы физики и химии наноразмерных систем и наноматериалов» (П-18).

Цель работы заключается в изучении влияния природы поверхностно-активных веществ (ПАВ) и растворителей на адсорбционно-десорбционные процессы, протекающие на поверхности ферритов железа (магнетита), марганца и меди; выявлении закономерностей адсорбции олеиновой, линолевой и линоленовой кислот из растворов в циклогексане, гептане и четыреххлористом углеводе.

В связи с этим были определены основные задачи исследования:

- методом химической конденсации провести синтез высокодисперсных ферритов железа, марганца и меди;
- методом атомно-абсорбционной спектроскопии провести исследование элементного состава с целью уточнения брутто-формул синтезированных в работе веществ;
- провести дисперсионный анализ ферритов железа, марганца и меди;
- по низкотемпературной адсорбции газов определить удельную поверхность ферритов марганца и меди;

- равновесно-адсорбционным методом получить изотермы адсорбции - десорбции жирных кислот из растворов в циклогексане, гептане и четыреххлористом углероде на поверхности высокодисперсных ферритов;

- провести сравнительное исследование процессов адсорбции - десорбции жирных кислот (олеиновой, линолевой и линоленовой) из растворов в циклогексане и гептане на поверхности феррита железа, а также в четыреххлористом углероде на поверхности ферритов марганца и меди;

- на основании экспериментальных данных рассчитать параметры адсорбции исследуемых ПАВ, выявить роль растворителя и ПАВ в процессе адсорбции на поверхности ферритов железа, марганца и меди;

- изучить диаграммы состояния поверхностных слоев твердых тел.

Научная новизна. Впервые проведено исследование процессов адсорбции-десорбции ненасыщенных жирных кислот - олеиновой, линолевой, линоленовой из растворов в циклогексане и гептане на поверхности магнетита, а также из растворов в четыреххлористом углероде на поверхности ферритов марганца и меди, которые используются в качестве магнитной фазы при синтезе магнитных коллоидов. Впервые получены изотермы адсорбции - десорбции жирных кислот из растворов органических растворителей на поверхности ферритов железа, марганца и меди. Показано, что адсорбция исследуемых ПАВ из рассматриваемых растворителей протекает по механизму объемного заполнения пористого пространства ферритов железа (Fe_3O_4), марганца (MnFe_2O_4) и меди (CuFe_2O_4), которые определяются концентрацией реагирующих веществ и природой растворителя. Экспериментально установлено, что параметры изотерм адсорбции для данных систем в области равновесных концентраций адсорбата описываются в рамках теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ).

Для более полного описания процесса адсорбции жирных кислот из растворов органических растворителей на поверхности ферритов железа, марганца и меди построены диаграммы состояния поверхностных слоев.

Методами атомно-абсорбционной спектроскопии и дисперсионного анализа получены данные по элементному составу и размерам частиц синтезированных ферритов. По низкотемпературной адсорбции газов определена удельная поверхность ферритов марганца и меди.

Практическая значимость. Полученные результаты могут быть использованы в исследованиях процессов адсорбции ПАВ из растворов на поверхности металлов и их оксидов. Представленные в работе данные полезны при разработке новых и оптимизации существующих методов синтеза устойчивых магнитных коллоидных систем. Полученные адсорбционные характеристики являются необходимыми при подборе ПАВ и растворителя при синтезе магнитных коллоидов. Результаты работы могут использоваться в процессе преподавания спецкурсов студентам Ивановского отделения Высшего химического колледжа РАН.

Достоверность полученных результатов подтверждена использованием современных методов исследований, применением статистических методов обработки результатов, а также хорошим согласованием полученных результатов с литературными данными.

Вклад автора. Постановка целей и задач исследования, анализ литературных данных, теоретические и экспериментальные исследования,

обобщение результатов данной работы, оформление материалов для научных публикаций осуществлялись автором при участии соавторов публикаций и научного руководителя.

Апробация работы. Основные результаты настоящей работы были представлены и доложены на XIII Международной конференции по нанодисперсным магнитным жидкостям (Плес, 2008 г.); V Международной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация для нанотехнологий, техники и медицины» (Иваново, 2008 г.); I Международной конференции «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии» (Плес, 2008 г.); XVII Международной конференции по химической термодинамике в России (Казань, 2009 г.); II Всероссийской научной конференции «Физико-химические и прикладные проблемы магнитных дисперсных наносистем» (Ставрополь, 2009 г.).

Публикации. Материалы диссертации изложены в 3 статьях в журналах, включенных в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, рекомендованных ВАК Российской Федерации для опубликования основных научных результатов диссертации на соискание ученой степени кандидата наук, а также в 5 тезисах докладов на конференциях различного уровня.

Объем и структура диссертации. Диссертация изложена на 117 страницах, содержит 5 таблиц, 23 рисунка. Работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка цитируемой литературы содержащего 174 наименования и приложения.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность исследуемой темы, сформулирована цель работы, охарактеризована научная новизна и практическая значимость.

В главе I (Обзор литературы) рассмотрено строение кристаллической решетки ферритов, синтез магнетита и ферритов, особенности процесса адсорбции на границе раздела фаз твердое тело – жидкость. Обсуждены различные факторы, влияющие на процесс адсорбции: природа, состав растворителя и растворенного вещества, химия поверхности адсорбента, рассмотрена возможность описания состояния адсорбированных веществ в адсорбционных объемах поверхности твердых тел с помощью диаграмм фазового состояния. Представлен анализ работ по изучению поверхности методом ИК-спектроскопии. Особое внимание уделено закономерностям процесса адсорбции ПАВ из органических растворителей на поверхности оксидов металлов. Большой раздел посвящен адсорбции на пористых адсорбентах, в котором рассмотрена морфология пористых тел, адсорбция на микропористых адсорбентах, классификация типов изотерм адсорбции, капиллярная конденсация, типы гистерезисных петель.

В главе II (Экспериментальная часть) дано обоснование выбора методов и объектов исследования, охарактеризованы применяемые в работе вещества и методы их очистки, описан синтез высокодисперсного магнетита и ферритов марганца и меди. Приводятся методики проведения дисперсионного и элементного анализа водных суспензий ферритов, определения их удельной поверхности.

Приведена схема установки для проведения процесса адсорбции – десорбции олеиновой, линолевой, линоленовой кислот из растворов в циклогексане, гептане и четыреххлористом углероде на поверхности ферритов, описан ИК-спектроскопический метод количественного анализа для определения равновесных концентраций жирных кислот в растворах органических растворителей.

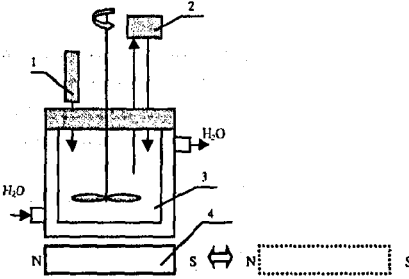


Рис. 1. Схема установки для проведения процесса адсорбции:

- 1-дозатор рабочего раствора,
- 2 - кювета ИК – спектрофотометра,
- 3- реакционная ячейка,
- 4 – постоянный магнит

Рассмотрена методика проведения эксперимента, обоснован выбор уравнения для описания адсорбционных равновесий на поверхности ферритов, приведен расчет параметров изотерм адсорбции, которые определяли на основании уравнения теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ):

$$a = a_m \cdot \exp \left\{ - \left[\frac{RT}{\beta E_a} \ln \left(\frac{C_s}{C} \right) \right]^n \right\} \quad (1)$$

где a – величина адсорбции адсорбата (моль/г адсорбента); C – равновесная концентрация в растворе (моль/л); C_s – концентрация насыщенного раствора адсорбата, равная его растворимости (моль/л); a_m – величина предельной адсорбции адсорбата (моль/г адсорбента); E_a – характеристическая энергия адсорбции (Дж/моль); n – параметр, связанный со структурой пористого пространства твердого адсорбента ($n = 2$); β – коэффициент аффинности, зависящий от природы адсорбируемого вещества ($\beta = 1$).

Величину избыточной адсорбции для жирных кислот рассчитывали по уравнению:

$$\Gamma = \frac{(C_0 - C) \cdot m_{p-лр}}{m_{адс} \cdot 1000}, \quad (2)$$

где $m_{p-лр}$ – масса растворителя, $m_{адс}$ – масса адсорбента, C_0 и C – исходная и равновесная концентрация ПАВ в растворе (моль/кг растворителя) соответственно.

Объем пористого пространства (V_n) находили по уравнению:

$$V_n = \frac{a_m \cdot Mr_A}{\rho_A} \quad (3)$$

где a_m – величина предельной адсорбции адсорбата; Mr_A , ρ_A – молекулярная масса и плотность адсорбата, соответственно.

Одним из наиболее эффективных подходов к установлению возможной структуры и механизма формирования поверхностных слоев в процессах адсорбции на твердых поверхностях являются двумерные диаграммы состояния - зависимости двумерного поверхностного давления от мольной площади, занимаемой адсорбированным веществом.

Основой для построения двумерных диаграмм состояния поверхностных слоев служит интеграл Гиббса, который позволяет рассчитать двумерное поверхностное давление π интегрированием экспериментальных изотерм адсорбции в зависимости от мольной площади адсорбата S_m , численно равной величине, обратной величине адсорбции:

$$\pi = RT \int_0^{C_i} \Gamma_i d \ln C_i, \quad (4)$$

где Γ_i - величина адсорбции при концентрации растворенного вещества C_i . Рассмотрен анализ погрешностей определяемых величин. Относительная погрешность определения равновесной концентрации составила не более 6 %.

В главе III (Обсуждение результатов) анализируются результаты, полученные в работе.

Дисперсионный анализ водных суспензий ферритов и низкотемпературная адсорбция газов

Дисперсионный анализ показал, что средний размер частиц наибольших фракций магнетита, ферритов марганца и меди в водных суспензиях составляет 6 мкм, 8 мкм и 4 мкм, соответственно. Все системы являются полидисперсными, что в случае с водными суспензиями ферритов связано с процессом агрегации, протекающим после синтеза и отмывки. В ходе синтеза методом химической конденсации образуются частицы размером от 2 до 30 нм, однако в водных суспензиях частицы не стабилизированы ПАВ и вследствие межчастичных взаимодействий объединяются, образуя агрегаты, поэтому более корректно говорить не о размере частиц ферритов, а о размере агрегатов.

Удельную поверхность полученных ферритов определяли методом Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) по тепловой десорбции аргона на гелиево-аргоновой смеси. Из полученных данных видно, что удельная поверхность ферритов достигает значений 129÷520 м²/г. Для феррита меди величина удельной поверхности значительно превышает величину данного параметра магнетита и феррита марганца, что обусловлено высокой пористостью частиц феррита меди.

Результаты элементного анализа ферритов

С целью уточнения брутто-формул полученных ферритов марганца и меди проводился элементный анализ методом атомно-абсорбционной спектроскопии. Результаты расчета свидетельствуют о том, что эмпирическая формула для феррита марганца будет следующей: $Mn_{0,99}Fe_{1,99}O_4$ (стехиометрическая формула $MnOFe_2O_3$), для феррита меди: $Cu_{0,99}Fe_{1,99}O_4$ (стехиометрическая формула $CuOFe_2O_3$).

Элементный анализ для магнетита не проводился. Ранее проводимое бихроматометрическое титрование показало, что при соблюдении условий синтеза получается магнетит Fe_3O_4 с соотношением $Fe(III):Fe(II) = 2:1$.

Адсорбция жирных кислот из растворов органических растворителей на поверхности ферритов

С целью изучения влияния природы ПАВ и растворителя на процесс адсорбции было проведено изучение адсорбции олеиновой, линолевой и линоленовой кислот из растворов в циклогексане, гептане и четыреххлористом углероде на поверхности магнетита, ферритов марганца и меди. Адсорбцию жирных кислот из органических растворителей проводили при температуре 298.15К. По экспериментальным и расчетным данным были построены изотермы адсорбции-десорбции, представленные на рисунках 2, 3.

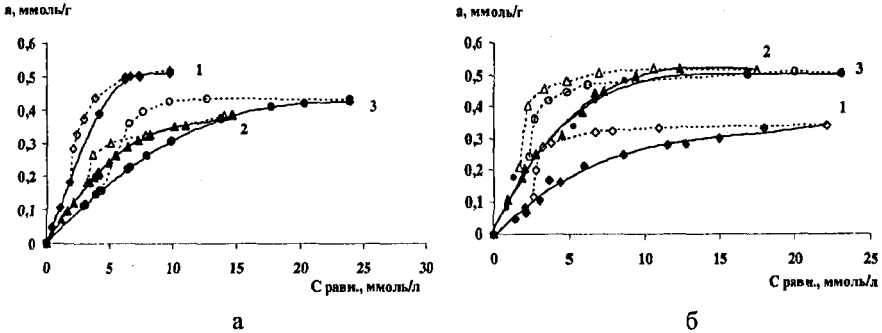


Рис.2. Изотермы адсорбции – десорбции: 1 – олеиновой, 2 – линолевой, 3 – линоленовой кислот из растворов циклогексана (а) и гептана (б) на поверхности магнетита (темные точки – изотермы адсорбции, светлые – изотермы десорбции).

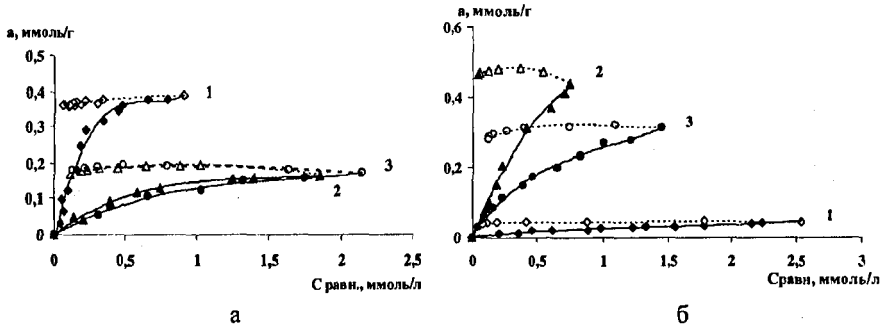


Рис.3. Изотермы адсорбции – десорбции: 1 – олеиновой, 2 – линолевой, 3 – линоленовой кислот из раствора CCl_4 на поверхности феррита марганца (а) и феррита меди (б) (темные точки – изотермы адсорбции, светлые – изотермы десорбции).

Анализ изотерм адсорбции жирных кислот позволил установить, что в области равновесных концентраций адсорбата для магнетита (в интервале $0 \div 5$ ммоль/л) и для ферритов марганца и меди (в интервале $0 \div 0.4$ ммоль/л) изотермы адсорбции кислот удовлетворительно описываются уравнением ТОЗМ, здесь происходит объемное заполнение пористого пространства адсорбентов

сорбционными растворами. При более высоких концентрациях протекает процесс конденсации адсорбционных растворов в мезопорах и на внешней поверхности частиц магнетита и феррита марганца.

Для магнетита и ферритов марганца и меди на изотермах наблюдается перегиб, который связан с изменением ориентации адсорбируемых молекул ПАВ на поверхности. Например, для магнетита из растворов циклогексана перегиб имеет место при концентрации олеиновой кислоты 5 - 6 ммоль/л, для феррита марганца при концентрации олеиновой кислоты 0.4 - 0.6 ммоль/л и для феррита меди при концентрации линолевой кислоты 0.4 ммоль/л. Эти выводы подтверждаются литературными данными по ИК-спектроскопическому исследованию поверхности оксидов железа с адсорбированной олеиновой кислотой.

Еще одной причиной возникновения перегибов на изотермах адсорбции является повышение концентрации растворенных веществ в объемной фазе, соответствующих границе области низких равновесных концентраций для магнетита $5 \div 10$ ммоль/л, для ферритов марганца и меди $0.5 \div 1.0$ ммоль/л, что вызывает изменение состава адсорбционных растворов.

При адсорбции жирных кислот из растворов органических растворителей при определенной концентрации равновесного раствора, происходит пептизация системы. Например, для олеиновой кислоты из циклогексана пептизация происходит при концентрации 10 ммоль/л (рис. 2 а), для олеиновой кислоты на поверхности феррита марганца при концентрации 0.9 ммоль/л (рис. 3 а). В этой области концентраций под воздействием ПАВ происходит деформация поверхности, т.е. идет разрушение агрегатов ферритов с образованием частиц коллоидного размера. Растворы становятся непрозрачными, частицы не осаждаются магнитным полем, и определение равновесной концентрации методом ИК-спектроскопии становится невозможным.

Для расчета величин десорбции использовали уравнение 2. Как следует из рисунков 2, 3 изотермы десорбции для всех систем имеют петлю гистерезиса. Данные типы петли гистерезиса отражают комбинацию микропор и мезопор. Десорбционные ветви исследованных ферритов (рис. 2, 3) существенно не снижаются, но например, для магнетита при концентрации 7 - 3 ммоль/л (рис. 2) резко уменьшаются до пересечения с адсорбционными ветвями, а в случае адсорбции на поверхности ферритов марганца и меди (рис. 3) петля гистерезиса заканчивается значительно раньше (0.1 ммоль/л). Из полученных результатов следует, что гистерезис связан с конденсацией адсорбционных растворов адсорбата в транспортных порах и на внешней поверхности частиц твердой фазы в области высоких равновесных концентраций. Конденсация начинается по завершении заполнения пористого пространства ферритов насыщенными адсорбционными растворами и сопровождается десорбцией с поверхности адсорбента молекул растворителя.

Для расчета параметров изотерм адсорбции использовали уравнение ТОЗМ (1), для этого уравнение приводили к линейному виду. На рисунке 4 в качестве примера приведены изотермы адсорбции олеиновой и линолевой кислот из растворов в гептане на поверхности магнетита (а) и олеиновой кислоты в четыреххлористом углероде на поверхности ферритов марганца и меди (б) в линейных координатах уравнения. Видно, что изотерма Дубинина-Радужкевича-

Астахова удовлетворительно описывает процесс адсорбции жирных кислот на магнетите (в интервале $0 \div 5$ ммоль/л) и на ферритах марганца и меди (в интервале $0 \div 0.5$ ммоль/л), а в более концентрированной области наблюдается отклонение от линейности.

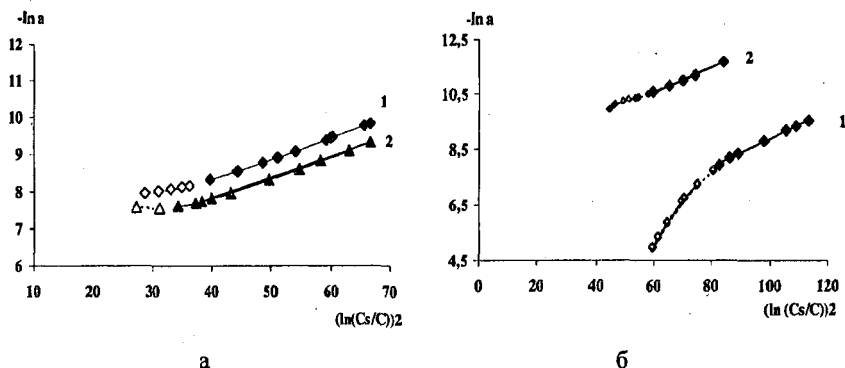


Рис.4. Изотермы адсорбции в линейных координатах уравнения ТОЗМ: 1 – олеиновой, 2 – линолевой кислот из растворов гептана на поверхности магнетита (а); олеиновой кислоты из растворов четыреххлористого углерода на поверхности ферритов марганца (1) и меди (2) (б).

Экстраполяцией линейных участков изотерм (рис. 4) были определены предельные величины и характеристические энергии адсорбции.

В таблице 1 представлены параметры изотерм адсорбции ПАВ. Характеристическая энергия адсорбции (E_a) является параметром микропористой структуры поверхности и качественно связана с размером микропор, величина объема пористого пространства ферритов подтверждает их микропористую структуру ($0.1 - 7.4 \text{ см}^3/\text{г}$).

Как видно из табл. 1, величина предельной адсорбции олеиновой кислоты из растворов циклогексана выше, чем из растворов гептана. Очевидно, это связано с тем, что рассматриваемые растворители имеют различную сольватирующую способность по отношению к жирным кислотам. Оценку сольватирующей способности растворителей проводили по энтальпиям растворения жирных кислот ($\Delta_p H^m$ кДж/моль), которые были измерены при температуре 298.15K с помощью калориметра в изотермических условиях при одинаковых концентрациях. Полученные величины при концентрации $m_{\text{acid}} = 2.50 \cdot 10^{-2}$ (моль/кг растворителя) для олеиновой кислоты из раствора в циклогексане составляют $\Delta_p H^m = 8.08$ кДж/моль, в гептане $\Delta_p H^m = 5.91$ кДж/моль; для линолевой кислоты из раствора в циклогексане $\Delta_p H^m = 5.33$ кДж/моль, в гептане $\Delta_p H^m = 5.02$ кДж/моль. Как следует из приведенных данных по $\Delta_p H^m$ процесс растворения рассматриваемых жирных кислот в растворе гептана менее эндотермичен, чем в циклогексане. Это позволяет сделать вывод о большей сольватирующей способности гептана по сравнению с циклогексаном, что объясняет повышение величины предельной адсорбции олеиновой кислоты из раствора в циклогексане по сравнению с раствором в гептане.

Таблица 1. Параметры изотерм адсорбции жирных кислот из растворов органических растворителей на поверхности магнетита, ферритах марганца и меди, рассчитанные по ТОЗМ

ПАВ	C_s , М	$a_{m\infty}$, ммоль/г	E_a , кДж/моль	V_B , см ³ /г
Циклогексан – магнетит (Fe₃O₄)				
Олеиновая кислота	3.15	4.5±0.2	10.2±0.2	1.4±0.2
Линолевая кислота	3.22	3.0±0.1	10.1±0.1	0.9±0.1
Линоленовая кислота	3.25	2.8±0.1	10.0±0.1	0.8±0.1
Гептан – магнетит (Fe₃O₄)				
Олеиновая кислота	3.15	2.4±0.2	10.4±0.3	0.7±0.3
Линолевая кислота	3.22	3.0±0.1	10.9±0.2	0.9±0.2
Линоленовая кислота	3.25	3.2±0.1	10.8±0.2	1.0±0.2
Четыреххлористый углерод - феррит марганца (MnFe₂O₄)				
Олеиновая кислота	3.15	23.5±0.1	10.9±0.1	7.4±0.1
Линолевая кислота	3.22	2.2±0.1	11.7±0.1	0.7±0.1
Линоленовая кислота	3.25	1.8±0.1	11.8±0.1	0.5±0.1
Четыреххлористый углерод - феррит меди (CuFe₂O₄)				
Олеиновая кислота	3.15	0.4±0.1	11.4±0.1	0.1±0.1
Линолевая кислота	3.22	5.2±0.1	11.3±0.1	1.6±0.1
Линоленовая кислота	3.25	4.2±0.1	11.7±0.1	1.3±0.1

Кроме этого имеет место конкурирующая адсорбция молекул жирной кислоты и растворителя за активные центры поверхности. Сравнивая величины конечных концентраций (рис. 2 а, б) и значения предельной адсорбции кислот из растворов в циклогексане и гептане (табл. 1) можно сделать вывод, что гептан в большей степени препятствует молекулам адсорбата взаимодействовать с поверхностью магнетита. Для линолевой и линоленовой кислот величины соответствующих параметров адсорбции из разных растворителей достаточно близки.

Таким образом, влияние растворителя наиболее сильно проявляется при адсорбции олеиновой кислоты и уменьшается с ростом числа двойных связей в молекуле жирной кислоты.

Известно, что к росту величин адсорбции ПАВ приводит увеличение степени доступности пористого пространства адсорбента, что соответствует величинам предельной адсорбции линолевой 5.2 ммоль/г и линоленовой кислот 4.2 ммоль/г на поверхности феррита меди (таб. 1). Но в случае олеиновой кислоты, величины адсорбции на поверхности феррита марганца и меди различаются на два порядка, причем для феррита марганца значение выше и составляет $a_{m\infty} = 23,5$ ммоль/г. Возможно, такое несоответствие связано с тем, что процесс синтеза CuFe₂O₄ сопровождается рекристаллизацией аморфного осадка,

содержащего гидроксид Cu(II) и оксигидроксид Fe(III) , вследствие чего после синтеза в меньшей степени происходит агрегация частиц, суспензия феррита меди остается высокодисперсной.

Из табл. 1 видно, что величина предельной адсорбции для олеиновой кислоты (23.5 ммоль/л) в четыреххлористом углероде на поверхности феррита марганца превышает аналогичный параметр для линолевой (2.2 ммоль/л) и линоленовой (1.8 ммоль/л) кислот. Ранее полученные результаты показали, что структурные упаковки ненасыщенных жирных кислот в индивидуальном состоянии представляют собой достаточно «рыхлые» молекулярные образования, компактность которых возрастает с увеличением числа двойных связей.

Таким образом, увеличение количества двойных связей в молекуле ПАВ способствует более плотной упаковке молекул адсорбата в порах адсорбента за счет более сильного межмолекулярного взаимодействия.

Построение диаграмм состояния поверхностных слоев ферритов

Для более полного описания экспериментальных изотерм адсорбции были построены двумерные диаграммы состояния поверхностных слоев, которые дают наиболее точную информацию о состоянии адсорбированных веществ в поверхностных слоях во всем интервале равновесных концентраций, поскольку для исследованных систем ТОЗМ позволяет описать процесс адсорбции только в начальной области равновесных концентраций.

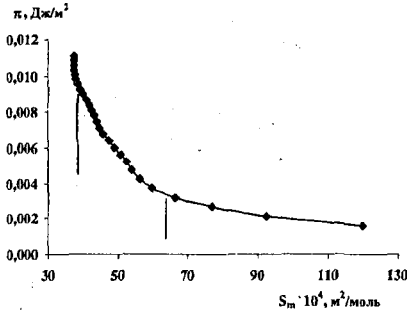
В настоящее время доказано, что состояние адсорбата в адсорбционных объемах твердых тел аналогично состоянию веществ в поверхностных пленках, а двумерные диаграммы состояния имеют вид, характерный для аналогичных диаграмм состояния поверхностных пленок.

Основная концентрационная характеристика поверхностного слоя это величина адсорбции, поэтому экспериментальная изотерма адсорбции представляет собой объективную двумерную характеристику состояния реальной системы адсорбат-адсорбент, а процессы, протекающие в поверхностных слоях в ходе адсорбции, будут вызывать изменение вида зависимости на диаграммах состояния поверхностных слоев.

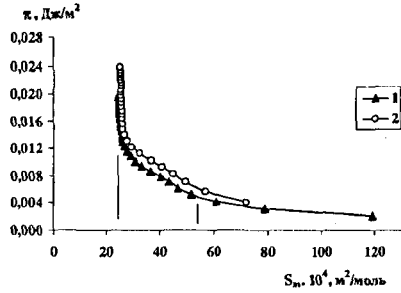
На рисунках 5 - 7 в качестве примера представлены двумерные диаграммы состояния ($\pi = f(S_m)$) жирных кислот из растворов в циклогексане, гептане и четыреххлористом углероде на поверхности магнетита, ферритов марганца и меди, которые могут быть охарактеризованы как диаграммы состояния реальных систем.

На всех полученных диаграммах состояния можно выделить несколько характерных участков.

В области высоких значений мольных площадей (S_m), соответствующих низким концентрациям изотерм адсорбции для магнетита $0 \div 5$ ммоль/л (рис. 2) и для ферритов марганца и меди (рис. 3) в интервале $0 \div 0,4$ ммоль/л вид диаграмм аналогичен диаграммам газовых пленок.

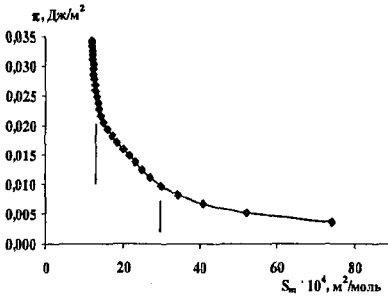


а

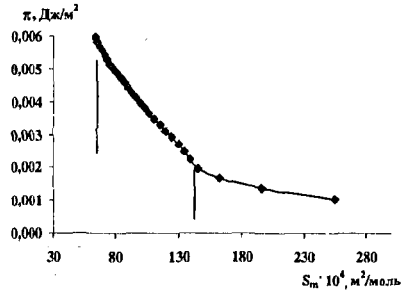


б

Рис.5. Двумерные диаграммы состояния: \blacklozenge – олеиновой кислоты из растворов циклогексана (а); \blacktriangle (1) – линолевой, \circ (2) – линоленовой кислот из растворов гептана (б) на поверхности магнетита.

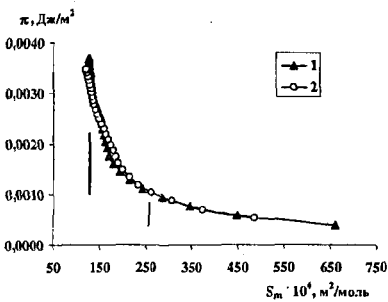


а

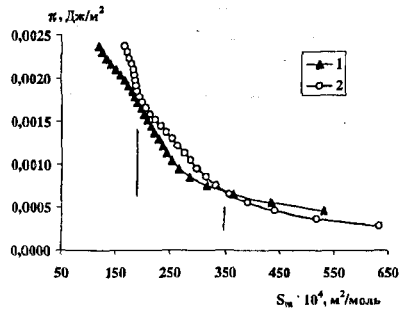


б

Рис.6. Двумерные диаграммы состояния олеиновой кислоты из растворов четыреххлористого углерода на поверхности ферритов марганца (а) и меди (б).



а



б

Рис.7. Двумерные диаграммы состояния: \blacktriangle (1) – линолевой, \circ (2) – линоленовой кислот из растворов четыреххлористого углерода на поверхности феррита марганца (а) и феррита меди (б).

При величинах адсорбции, отвечающих границе области низких равновесных концентраций (для магнетита $5 \div 10$ ммоль/л, для ферритов марганца и меди в интервале $0.5 \div 1.0$ ммоль/л), состояние адсорбционного раствора в пористом пространстве ферритов изменяется. На изотермах (рис. 2, 3) возникают перегибы, а на двумерных диаграммах состояния (рис. 5 - 7) участки, аналогичные участкам фазовых переходов в поверхностных пленках (отмечены). Эти области соответствуют началу конденсации, рассматриваются как промежуточное состояние между газообразной и конденсированной пленками и отличаются отсутствием строгой ориентации молекул адсорбата.

С ростом концентраций ПАВ в адсорбционных растворах происходит изменение интенсивности взаимодействий адсорбат-адсорбент и адсорбат-адсорбат, аналогичное взаимодействиям, сопровождающим образование конденсированных фаз (например, для линоленовой кислоты из растворов в гептане при концентрации $10 \div 25$ ммоль/л, для линолевой кислоты на феррите марганца при концентрации $1.0 \div 1.9$ ммоль/л). Эти взаимодействия вызывают самопроизвольную перестройку состава поверхностных слоев, в результате которой в пористом пространстве ферритов завершаются процессы формирования насыщенных фаз адсорбционных растворов, т.е. заполнение пор происходит чистым адсорбатом.

Также одной из возможных причин изменения структуры поверхностных слоев с ростом величин адсорбции является адсорбционная деформация адсорбента, которая сопровождается образованием участка фазового перехода на диаграммах состояния и перегибов на изотермах адсорбции (рис. 2, 3).

Наличие различных участков на диаграммах состояния свидетельствует об изменении механизма формирования поверхностных слоев с ростом концентраций адсорбирующихся веществ в растворе. Те же эффекты наблюдаются и для процессов адсорбции органических соединений, например на скелетном никеле.

На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что в области низких концентраций растворенных веществ независимо от природы растворителя и адсорбента процессы адсорбции протекают по механизму объемного заполнения пористого пространства твердых тел адсорбционными растворами. В области высоких концентраций адсорбция растворенного вещества протекает на внешней поверхности частиц твердой фазы по механизму конденсационных взаимодействий.

Таким образом, полученный экспериментальный материал показал, что адсорбционные исследования и их анализ с позиций теории объемного заполнения микропор в совокупности с использованием диаграмм состояния поверхностных слоев позволяют получить необходимую информацию об основных параметрах микропористой структуры поверхности и могут быть использованы при изучении процессов адсорбции поверхностно-активных веществ на твердых пористых адсорбентах различной химической природы.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Методом химической конденсации синтезированы магнетит (Fe_3O_4), феррит марганца (MnFe_2O_4), феррит меди (CuFe_2O_4); проведен элементный анализ с целью уточнения брутто-формул синтезированных в работе веществ, дисперсионный анализ с целью нахождения функций распределения частиц по размерам и среднего размера частиц, а также по низкотемпературной адсорбции газов определена удельная поверхность ферритов марганца и меди.

2. Впервые проведены систематические исследования закономерностей процессов адсорбции-десорбции олеиновой, линолевой и линоленовой кислот из растворов в циклогексане, гептане на поверхности магнетита и из растворов в четыреххлористом углероде на ферритах марганца и меди. Получены изотермы адсорбции-десорбции поверхностно-активных веществ. Показано, что изотермы десорбции для всех систем имеют петлю гистерезиса.

3. Определено, что в области низких равновесных концентраций процесс адсорбции для всех систем происходит по механизму объемного заполнения пористого пространства ферритов сорбционными растворами, а адсорбционные равновесия укладываются в рамки теории объемного заполнения микропор. При более высоких концентрациях протекает процесс конденсации насыщенных растворов адсорбата в мезопорах и на внешней поверхности частиц ферритов железа, марганца и меди.

4. Показано, что под воздействием ПАВ при равновесной концентрации, соответствующей конечной концентрации изотермы адсорбции, происходит деформация поверхности, идет разрушение агрегатов ферритов с образованием коллоидного раствора. Сравнивая величины этих концентраций и значения предельной адсорбции кислот из растворов в циклогексане и гептане можно сделать вывод, что гептан в большей степени препятствует молекулам адсорбата взаимодействовать с поверхностью магнетита, т.е. имеет место конкурирующая адсорбция молекул жирной кислоты и растворителя за активные центры поверхности.

5. Установлено, что величина предельной адсорбции олеиновой кислоты на поверхности магнетита из растворов в циклогексане выше, чем из растворов в гептане. Показано, что влияние растворителя наиболее сильно проявляется при адсорбции олеиновой кислоты и уменьшается с ростом числа двойных связей в молекуле жирной кислоты.

6. Определено, что при адсорбции олеиновой кислоты из растворов в четыреххлористом углероде на поверхности феррита марганца величина предельной адсорбции превышает аналогичные величины для остальных кислот, что свидетельствует о существенном влиянии природы ПАВ на адсорбцию. На основании параметров изотерм адсорбции было показано, что исследуемые жирные кислоты по убыванию адсорбирующей способности можно расположить в ряд: олеиновая, линолевая и линоленовая.

7. На основании экспериментальных изотерм адсорбции получены диаграммы состояния поверхностных слоев твердых тел. На диаграммах выделены три участка, свидетельствующих об изменении механизма формирования поверхностных слоев с ростом концентраций адсорбирующихся веществ в растворе.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНО В РАБОТАХ:

1. *Балмасова О.В., Королев В.В.* Адсорбция жирных кислот из растворов органических растворителей на поверхности высокодисперсных ферримагнетиков // Изв. Высших учебных заведений. Химия и хим. технология. - 2009. - Т.52. - № 7. - С. 52-56.
2. *Королев В. В., Балмасова О.В., Рамазанова А.Г.* Изотермы сорбции олеиновой, линолевой и линоленовой кислот из растворов циклогексана и гептана на магнетите // Журнал физической химии. - 2009. - Т.83. - № 6. - С. 1156-1160.
3. *Балмасова О.В., Королев В. В., Яшкова В.И.* Изотермы адсорбции-десорбции олеиновой кислоты из раствора четыреххлористого углерода на поверхности высокодисперсных ферритов // Журнал физической химии. -2010. - Т.84. - № 1. - С. 76-80.
4. *Балмасова О.В., Рамазанова А.Г., В.И. Яшкова, В.В. Королев, А.В.Балмасов* Термодинамика адсорбции олеиновой, линолевой и линоленовой кислот из растворов на поверхности магнетита // I Международная научная конференция «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии». – Плес.-2008. - С. 62.
5. *Балмасова О.В., Королев В.В., Рамазанова А.Г.* Изотермы адсорбции-десорбции олеиновой, линолевой и линоленовой кислот из растворов циклогексана и гептана на поверхности высокодисперсного магнетита // 13-я Международная конференция по нанодисперсным магнитным жидкостям. – Плес.- 2008. - С. 250-255.
6. *Балмасова О.В., Королев В.В., Рамазанова А.Г.* Адсорбция жирных кислот из растворов циклогексана и гептана на поверхности магнетита // V Международная научная конференция «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация для нанотехнологий, техники и медицины». – Иваново. - 2008. - С. 107.
7. *Балмасова О.В., Королев В. В., Яшкова В.И., Королев Д.В.* Адсорбция жирных кислот из растворов на поверхности высокодисперсных ферримагнетиков // XVII Международная конференция по химической термодинамике в России Казань. - 2009. - Т.2. - С. 195.
8. *Балмасова О.В., Королев В.В.* Исследование адсорбции ненасыщенных жирных кислот из растворов органических растворителей на поверхности высокодисперсных ферримагнетиков // II Всероссийская научная конференция «Физико-химические и прикладные проблемы магнитных дисперсных наносистем». – Ставрополь. - 2009. - С. 42.

Подписано в печать 22.04.10 Формат 60x84 1/16. Бумага писчая.
Усл.печ.л.1,00.Уч.-изд.л.2,58.Тираж 80 экз. Заказ 6163

Изготовлено по технологии и на оборудовании фирмы DUPLO
ООО «Ивпринтсервис»
г. Иваново, ул. Степанова, 17, тел. (4932) 41-00-33 (доб.106)