

УДК 541.64:678.744

*И.Б. БАХАРЕВА, Н.Ж. МУХАМЕДИЯРОВ,
А.К. ЖАРМАГАМБЕТОВА, С.Е. КУДАЙБЕРГЕНОВ, А.Т. ЗАМАНБЕКОВА*

АДСОРБЦИЯ ПОЛИ-Н-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА И ГЕЛЛАНА НА ОСНОВНЫХ ОКСИДАХ И АЛЮМОСИЛИКАТАХ

Изучена адсорбция поли-Н-винилпирролидона (GDGL) и геллана на оксидах магния, цинка и керновых материалах нефтяных месторождений Бакланий Северный и Харасан. Методом кондуктометрии определено количество полимеров, адсорбированных на основных оксидах и алюмосиликатах. Для описания процесса адсорбции полимеров использованы изотермы Фрейндлиха и Лэнгмюра. Показано, что ПВПД и геллан хорошо адсорбируются на оксидах цинка и керна с месторождения Харасан. Изотермы адсорбции ПВПД и геллана удовлетворительно описываются моделью Фрейндлиха.

Катализ полимер-протектированными наночастицами металлов в настоящее время получил широкое распространение [1-2], т.к. он содержит в себе признаки гомогенного (получение из обычных растворимых соединений металлов, способность функционировать в мягких условиях), гетерогенного (протекание реакций на границе раздела фаз, активация субстрата происходит путем адсорбции на поверхности, катализатор легко отделим от продуктов, и подлежит регенерации) и ферментативного катализа (структурное соответствие, благоприятная ориентация реагирующих молекул, дополнительная активация субстрата каталитической системой) [3-4]. Для получения активного, стабильного и регенируемого катализатора необходимо, чтобы полимер-протектированные наночастицы металлов были прочно связаны с подложкой, в качестве которой могут служить оксиды металлов и алюмосиликаты. В связи с этим возникает необходимость изучения адсорбции полимеров на границе раздела фаз твердое тело-жидкость.

Настоящая статья посвящена изучению адсорбции поли-Н-винилпирролидона (ПВПД) и геллана на оксидах магния (MgO), цинка (ZnO) и керновых материалах с нефтяных месторождений Бакланий Северный (ОБС) и Харасан (ОХ).

Экспериментальная часть

Для изучения сорбции водорастворимых полимеров были выбраны фракции кернов со средними размерами частиц 45 мкм месторождения Бакланий Северный и месторождения Харасан. Размер частиц оксидов металла не превышал 45 мкм. Для активации поверхности керновые материалы промывали горячей соляной кислотой,

затем многократно дистиллированной водой для удаления следов кислоты. Оксиды использовались без предварительной промывки.

Размеры частиц и структуру их поверхности оценивали с помощью низковакуумного растрового электронного микроскопа JEOL JSM – 6490LA (Япония). Качественный и количественный анализ состава керна проводили на рентгеновском дифрактометре X'Pert MPD PRO (PANalytical, Голландия).

В качестве водорастворимых полимеров использовали неионогенный полимер – ПВПД и полисахарид геллан. Для исследования процессов адсорбции использовали водные растворы ПВПД с концентрацией $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л и геллана с концентрацией $1,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Кинетику адсорбции полимеров изучали по методике, описанной в работе [5]. Керны (оксиды) в количестве 5 г загружали в химический стакан объемом 150 мл и приливали раствор полимера известной концентрации. Кинетику адсорбции изучали при постоянном перемешивании и комнатной температуре. В определенный момент времени перемешивание останавливали и отбирали 1 мл раствора полимера, который затем центрифугировали и определяли его концентрацию методом кондуктометрического титрования. Концентрацию адсорбированного полимера вычисляли по формуле:

$$C_{адс} = C_0 - C_t,$$

где C_0 – исходная концентрация полимера в растворе, моль/л; C_t – равновесная концентрация полимера, оставшегося в растворе в момент времени t , моль/л; $C_{адс}$ – концентрация адсорбированного керном полимера, моль/л.

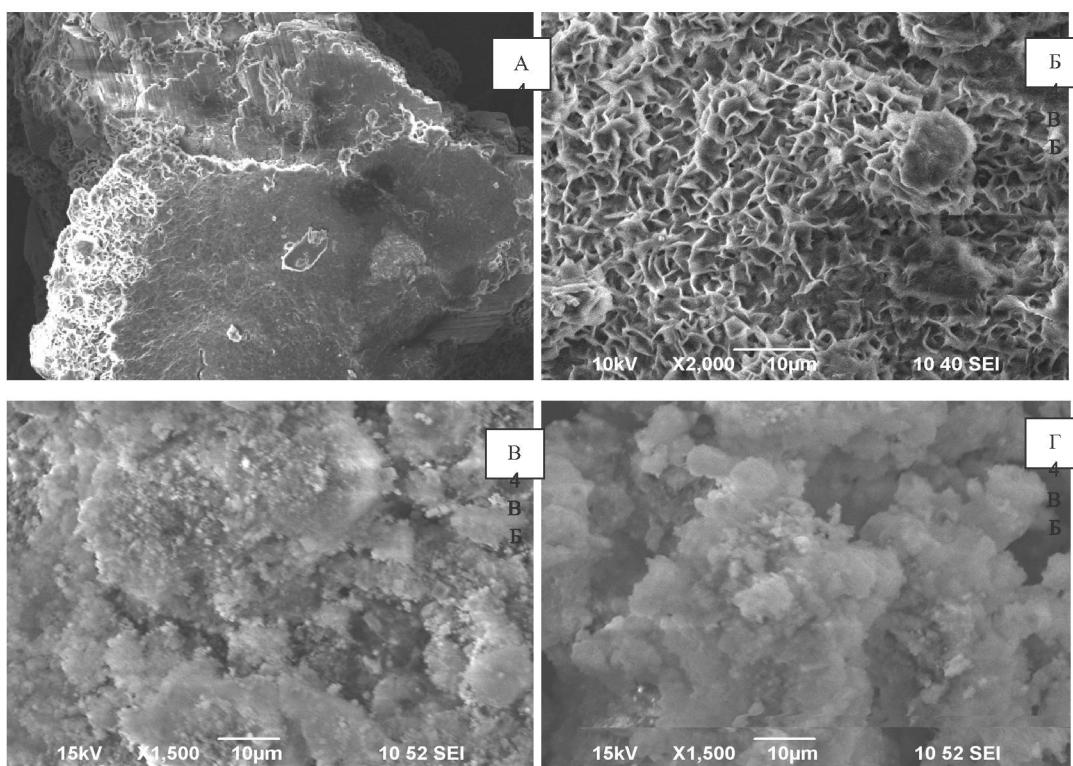


Рис. 1. Микрофотографии структуры поверхности керна с месторождения Харасан “до” (А) и “после” (Б) и микрофотографии структуры поверхности оксида магния “до” (В) и “после” (Г) адсорбции геллана

Величину сорбции [6] рассчитывали по формуле:

$$q = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m},$$

где C_0 – исходная концентрация полимера в растворе, моль/л; C_t – равновесная концентрация полимера, оставшегося в растворе в момент времени t , моль/л; V – общий объем раствора, л; m – масса сорбента, г.

Для обработки кинетики сорбции использовали две модели, описывающие процессы адсорбции на границе раздела фаз “твёрдое тело – жидкость”.

Изотерму адсорбции на неоднородной поверхности определяли по Фрейндлиху [7]:

$$C_F = K_F \cdot C_t^{1/n} \text{ или } \log C_F = \log K_F + \frac{1}{n} \cdot \log C_t,$$

где C_F – концентрация сорбированного полимера; C_t – равновесная концентрация полимера, оставшегося в растворе в момент времени t ; K_F и $1/n$ – константы, определяемые отрезком на оси ординат, отсекаемым касательной, проведенной к начальному участку кривой, и углом наклона, соответственно.

Изотерма Лэнгмюра [7] для мономолекулярного слоя описывается следующими формулами:

$$C_L = \frac{b \cdot K_L \cdot C_t}{1 + K_L \cdot C_t} \text{ или } \frac{1}{C_L} = \frac{1}{b} + \frac{1}{b \cdot K_L \cdot C_t},$$

где b – максимальное количество адсорбированного полимера; K_L – константа, определяемая из угла наклона начального участка изотермы.

Результаты и обсуждение

Данные по качественному и количественному составу кернов показывают, что образец с месторождения Харасан состоит, в основном, из оксида кремния (80-90%), тогда как керн из месторождения Бакланый Северный содержит всего 30-40% SiO_2 . Помимо оксида кремния в составе керна встречаются и другие соединения, но в меньших количествах: $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Al_2O_3 , Al_2SiO_5 , FeO , MgO , $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$, $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$, KFeO и другие.

На рисунке 1 приведены микрофотографии керна с месторождения Харасан и оксида магния до и после адсорбции геллана. Видно, что после адсорбции на практически гладкой поверхности керна формируется слой гел-

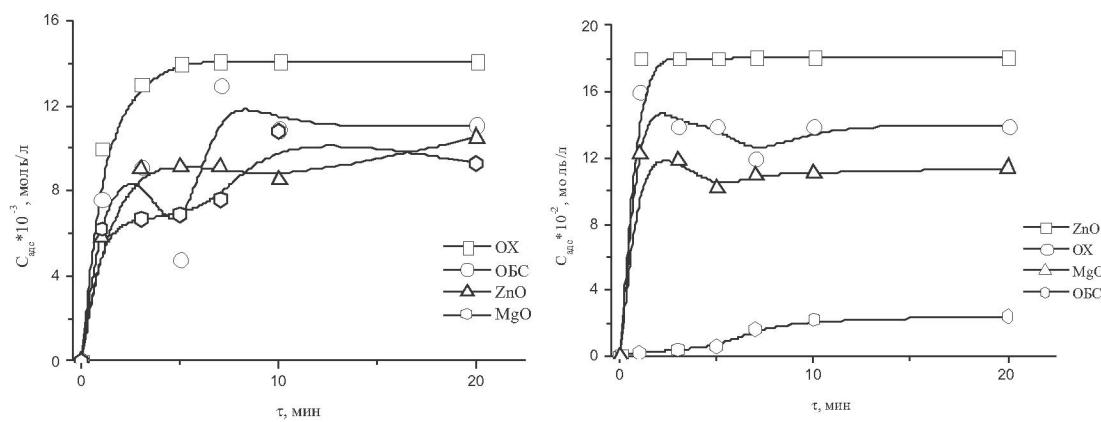


Рис. 2. Кинетика адсорбции геллана (1) и ПВПД (2) на различных поверхностях

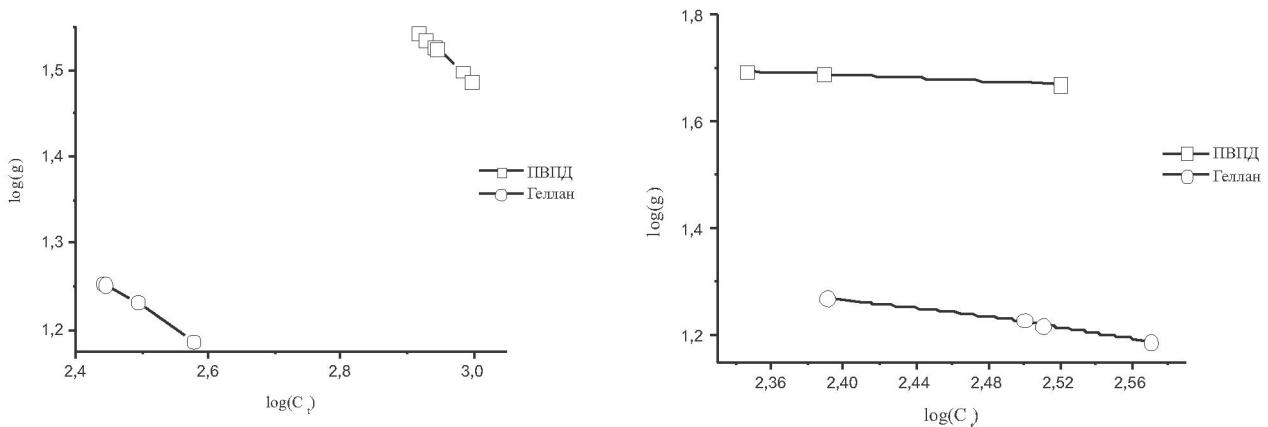


Рис. 3. Адсорбционные емкости оксида магния (1) и керна с месторождения Харасан (2)

ланы. При адсорбции геллана на оксид магния вся поверхность сорбента покрывается слоем полимера.

При адсорбции полимеры на поверхности закрепляются за счет образования водородных связей, ван-дер-ваальсовых сил и специфических химических взаимодействий [5]. На рисунке 2 представлены графики зависимости концентрации адсорбированных полимеров от времени контакта. В обоих случаях высокую сорбционную способность показали керны месторождения Харасан и ZnO. Высокая адсорбционная способность керн месторождения Харасан, по-видимому, связана с большим содержанием SiO_2 в его составе по сравнению с образцом, взятым из Бакланий Северного. ZnO имеет более однородную поверхность, чем MgO, и на его поверхности быстрее устанавливается адсорбционное равновесие.

На рисунке 3 приведены адсорбционные емкости керновых материалов и оксидов.

Как видно из рисунка 3, на поверхности оксида магния и керна лучше сорбируется ПВПД. Это, вероятнее всего, связано с более высокой концентрацией раствора ПВПД по сравнению с раствором геллана. Подготовка сравнимой с ПВПД концентрации геллана затруднена вследствие большой молекулярной массы элементарного звена последнего и образования гелеобразной структуры.

Для описания процессов адсорбции полимеров были использованы общепринятые модели Фрейндлиха и Лэнгмюра [8]. Основные положения теории адсорбции Лэнгмюра сводятся к тому, что на поверхности образуется мономолекулярный слой, адсорбционные силы близки к химическим, и адсорбция протекает не на всей поверхности адсорбента, а лишь на активных центрах (выступы, впадины). Данная теория слишком идеализирует процесс адсорбции, поэтому для более реального их описания была использована теория Фрейндлиха.

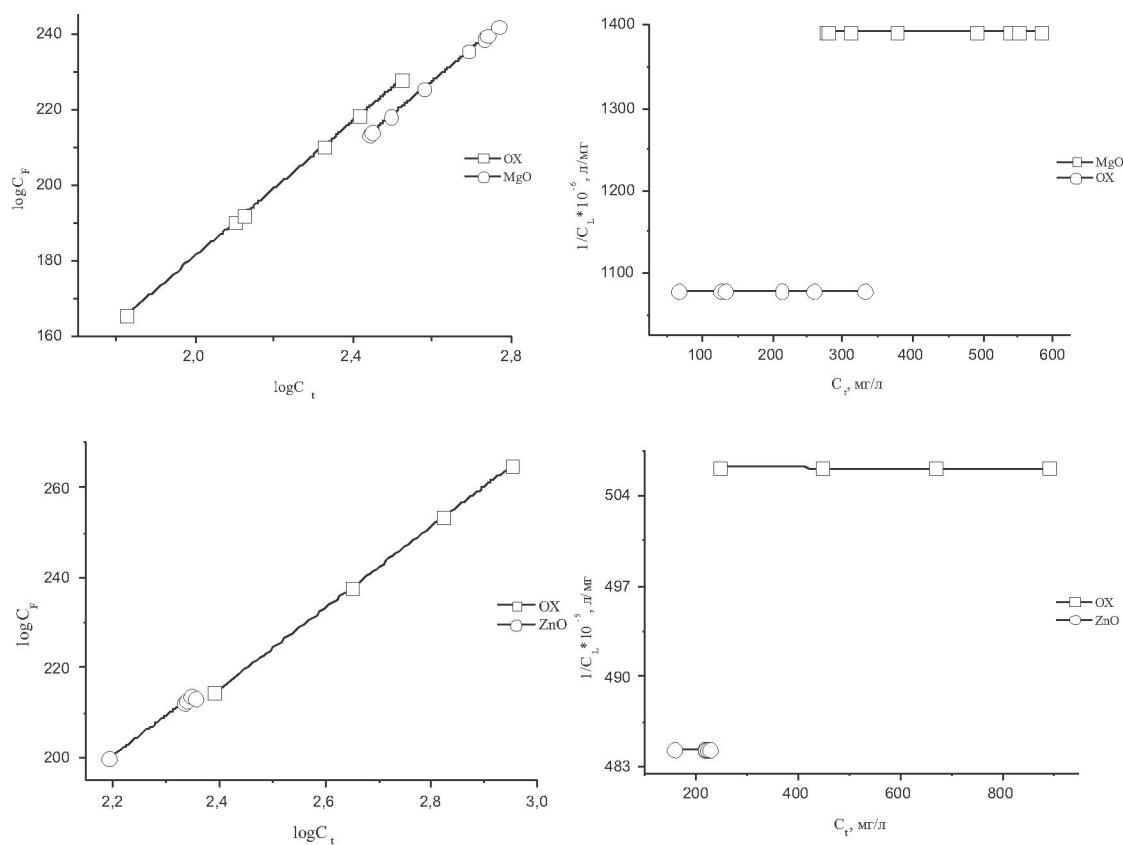


Рис. 4. Изотермы адсорбции геллана (1,2) и ПВПД (3,4) на различных поверхностях, полученные по уравнениям Фрейндлиха (1,3) и Лэнгмиора (2,4).

На рисунке 4 приведены результаты обработки кинетических кривых адсорбции геллана и ПВПД по уравнению Фрейндлиха и Лэнгмиора.

Из изотермы Фрейндлиха хорошо видно, что количество адсорбированного геллана больше для оксида магния, тогда как ПВПД больше адсорбируется на обработанном горячей соляной кислотой керне месторождения Харасан (OX). Практически все точки в этой модели хорошо ложатся на прямую линию, а изотермы Лэнгмиора в обоих случаях проходят параллельно оси концентраций. Из вышесказанного следует, что модель Лэнгмиора неадекватно описывает процессы сорбции полимеров на поверхности оксидов и алюмосиликатов.

Таким образом, изучен процесс адсорбции синтетического и природного полимеров на поверхности оксидов и алюмосиликатов. Показано, что ПВПД и геллан хорошо адсорбируются на оксиде цинка и керне месторождения Харасан. Изотермы адсорбции ПВПД и геллана удовлетворительно описываются моделью Фрейндлиха.

ЛИТЕРАТУРА

- Липатов Ю.С., Сергеева Л.М. Адсорбция полимеров. Киев: Наукова думка. 1972. 195с.
- Бектуров Е.А., Бимендина Л.А., Кудайбергенов С. Полимерные комплексы и катализаторы. Алма-Ата: Наука. 1982. 192 с.
- Бимендинна Л.А., Яшкрова М.Г., Кудайбергенов С.Е., Бектуров Е.А. Полимерные комплексы (получение, свойство, применение): Монография / Под редакцией Жубанова Б.А. Семипалатинский государственный университет имени Шакарима. Семипалатинск, 2003. С. 141-153.
- Ciardelli F., Tsuchida E., Wohrle D. Macromolecule-metal complexes – Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 1996. P. 214-220.
- Sabhapondit A., Borthakur A., Haque I. Adsorption behavior of poly(N,N-dimethylacrylamide-co-Na-2-acrylamido-2-methylpropanesulfonate) on sand surface // J. Appl. Polym. Sci. 2004. V. 91. P. 2482-2490.
- Malik M., Letey J. Adsorption of polyacrylamide and polysaccharide on soil materials // Soil Sci. Soc. Am. 1991. V. 55.-P. 380-383.
- Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1976. 512 с.
- Deng Y., Dixon J.B., White G.N. Adsorption of polyacrylamide on smectite, illite, and kaolinite // Soil Sci. Soc. Am. J. 2006. V. 70. P. 297–304.

Резюме

Поли-N-винилпирролидон және гелланның магний, мырыш тотықтарына және Солтүстік Бакланий және Харасан мұнай кенорындарының көрн мәтериалдарына адсорбциялануы зерттелді. Кондуктометрия өдісімен негізгі тотықтар мен алюмосиликаттарға адсорбцияланған полимерлердің сандық үлесі анықталды. Полимерлердің адсорбциялану үрдісін сипаттауға Фрейндлих пен Лэнгмюр изотермалары қолданылды. Поли-N-винилпирролидон мен гелланның мырыш тотығы мен Харасан мұнай кенорны көрніне жақсы адсорбциялануы байқалды. Поли-N-винилпирролидон мен гелланның адсорбация изотермасы Фрейндлих ұсынған үлгімен қанағаттанарлықтай сипатталады.

Summary

Gellan and poly-N-vinylpyrrolidone adsorption on the magnesium, zinc oxide and core materials from the North Baklaniy and Kharasan oilfields was studied. The quantity of adsorbed polymers was determined by conductometry. Freundlich and Langmuir isotherms were used to interpret the results of adsorption. The best adsorption of PVPD and gellan was observed on zinc oxide and core material of Kharasan. PVPD and gellan adsorption isotherms are satisfactory interpreted by Freundlich model.

*АО «Институт органического катализа
и электрохимии им. Д.В.Сокольского»,
г. Алматы*

Поступила 22.05.2011 г.