

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 544.7

АДСОРБЦИЯ ЦЕТИЛТРИМЕТИЛАММОНИЙ БРОМИДА
НА ПОВЕРХНОСТИ ЦЕОЛИТА

© 2019 г. А. М. Спиридонов^{а,*}, Е. В. Апросимова^а, В. И. Заболоцкий^а, В. И. Федосеева^{а, б},
М. Д. Соколова^с, А. А. Охлопкова^а

^а Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова, Якутск, Россия

^б Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт мерзлотоведения им. П.И. Мельникова,
Якутск, Россия

^с Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт проблем нефти и газа, Якутск, Россия

* e-mail: spalmik@mail.ru

Поступила в редакцию 29.12.2017 г.

После доработки 22.10.2018 г.

Принята к публикации 11.11.2018 г.

Исследована адсорбция на природном цеолите катионного ПАВ – цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ) из водного раствора в широком интервале концентраций. Показана адекватность применения модифицированного уравнения БЭТ для бимолекулярной адсорбции. Выяснено, что при адсорбции из домицеллярного раствора в первые несколько часов наблюдается дефицит как катионов цетилтриметиламмония, так и бромид-анионов вследствие их совместной диффузии к ионообменным центрам. Сделан вывод, что адсорбция из коллоидного раствора протекает путем адсорбции мицелл с последующим их разрушением и образованием бимолекулярного адсорбционного слоя.

Ключевые слова: цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ), цеолит, клиноптилолит, адсорбция, ПАВ

DOI: 10.1134/S0044453719050285

Природные и синтетические цеолиты из-за наличия наноразмерных (в узком интервале) пор и каналов нашли широкое применение в промышленности в качестве адсорбентов, катализаторов, молекулярных сит, ионообменников и т.д. [1–4]. Однако при использовании их в процессах с участием неполярных органических веществ неорганическая природа поверхности цеолитов может снижать эффективность таких процессов. Так, в технологии создания композитов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) предусматривается предварительное смешивание СВМПЭ и цеолита (или другого подобного материала) с последующим спеканием при определенных значениях температуры и внешней нагрузки.

Многочисленные исследования показывают [5], что при этом межфазное взаимодействие на границе “СВМПЭ–наполнитель” обусловлено адгезией СВМПЭ с поверхностью наполнителя, важную роль в котором играет смачивание частицы наполнителя полимером. Благодаря этому должны быть улучшены физико-механические, триботехнические и другие свойства композитов по сравнению с ненаполненным СВМПЭ. Неполное смачивание наполнителя полимером

приводит к ослаблению адгезии, возникновению пустот между компонентами композита, что в конечном счете не лучшим образом сказывается на его прочностных свойствах.

Одним из способов решения проблемы слабой адгезии полимеров с лиофобной поверхностью алюмосиликатов может быть ее органомодифицирование посредством адсорбции на ней ионных поверхностно-активных веществ (ПАВ) из растворов [6, 7]. Известно, что поверхность цеолитов, как и всех алюмосиликатов, заряжена отрицательно, поэтому наибольшее сродство к ней могут проявлять катионные ПАВ. Так как размеры катионов большинства из них больше диаметра входных “окон” микропор цеолита [8], они могут участвовать в ионном обмене только с ионообменными центрами, расположенными в доступных для них мезо- и макропорах цеолита. Совокупность таких ионообменных центров определяет величину так называемой внешней катионообменной емкости.

Адсорбированные катионы ПАВ достаточно устойчивы к различного рода воздействиям [9] и в большинстве случаев при начальной концентрации ПАВ ниже его критической концентрации мицеллообразования (ККМ) [10] образуют на поверхности частиц цеолита мономолекулярный

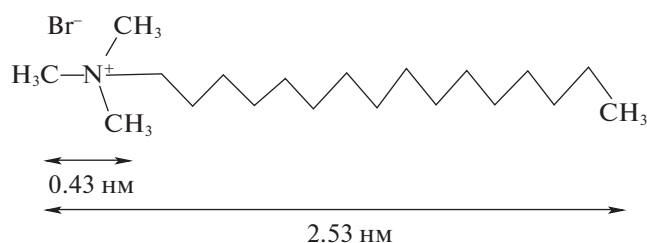


Рис. 1. Структурная формула цетилтриметиламмоний бромид.

слой, который, предположительно, должен улучшать адгезию полимера с ней как, например, в случае с наполнителями типа углеродных нанотрубок [11]. Нами предполагается, что усиление адгезии с СВМПЭ связано с улучшением смачивания им поверхности органомодифицированного цеолита в процессе спекания.

Однако, адсорбция катионных ПАВ не ограничивается заполнением монослоя, если концентрация ПАВ в растворе больше ККМ [10]. В таком случае сорбция приводит к образованию бимолекулярного слоя посредством гидрофобного взаимодействия “ПАВ–ПАВ” так, что молекулы ПАВ второго слоя оказываются ориентированными гидрофильной частью от поверхности цеолита. При этом последняя становится положительно заряженной и способной к взаимодействию с противоионами катионного ПАВ, которые, в свою очередь, могут обмениваться с другими анионами. Это явление часто применяется для очистки воды от таких загрязнителей как хроматы и другие анионы [9, 10, 12].

Данная работа направлена на изучение адсорбции ПАВ путем мониторинга изменения концентрации его катионов и анионов, что даст возможность проследить структурную перестройку адсорбционных слоев во времени. Полученные данные в перспективе помогут подобрать технологию органомодифицирования поверхности путем адсорбции на ней катионного ПАВ. Работы, исследующие влияние характера адсорбционного слоя на поверхности цеолита на адгезию к нему СВМПЭ, нам пока не известны.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Выбор цеолита. В качестве цеолита был выбран клиноптилолитсодержащий туф месторождения Хонгуруу (Российская Федерация, Республика Саха/Якутия/). Согласно исследованиям [13] в качестве примеси в туфе присутствуют кварц (10–15%) и глинистые минералы (<5%). Основная масса туфа (85–90%) представлена клиноптилолитом, поэтому в последующем вместо наименования цеолита (“клиноптилолитсодержащий

туф”) будет правомерно использовать наименование “клиноптилолит” (при допущении, что примесные минералы не вносят значительную погрешность в результаты экспериментов).

По данным [14] формульный состав исследуемого материала с пересчетом на элементарную ячейку клиноптилолита может быть представлен как $\text{Na}_{3.26}\text{K}_{1.60}\text{Mg}_{0.71}\text{Ca}_{0.20}(\text{Fe}_{0.32}\text{Al}_{6.91}\text{Si}_{28.73}\text{O}_{72}) \cdot 15.0 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Выбор ПАВ. В качестве катионного ПАВ выбрали цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ) (Biochem Chemopharma, >99%), используемый в числе прочего для функционализации поверхности различных материалов, в том числе цеолитов [15, 16]. Значение ККМ в водном растворе, определенное фотометрически, составило 1.2 ммоль л^{-1} .

Строение молекулы ЦТАБ приведено на рис. 1. Его полярная часть представлена катионом тетраалкиламмония, заряд которого уравнивается анионом Br^- , а в роли гидрофобного “хвоста” выступает гексадецил.

Размеры этого катиона, приведенные на рис. 1 по данным [17], несопоставимы с размерами входных “окон” клиноптилолита (их диаметр по данным [18] составляет 0.35 нм), поэтому он будет вступать в ионный обмен с внешними ионообменными центрами.

Предварительная подготовка цеолита. Образцы клиноптилолита помещали вместе с агатовыми шарами в емкость из агата и измельчали в планетарной мельнице “PULVERISETTE 5” фирмы “FRITTSCH” при 3000 об./мин в течение 15 мин, затем просеивали на вибрационных ситах. Для опытов была отобрана фракция 10–50 мкм.

Для удаления примесей, которые могли бы повлиять на результаты дальнейших исследований (например, глинистые минералы), измельченный и просеянный цеолит промывали тремя порциями дистиллированной воды (298 К) и сушили на воздухе в течение недели до постоянного веса и затем хранили в эксикаторе. Пробы на испытания отбирали методом квартования.

Адсорбционные исследования. Адсорбцию ЦТАБ из водного раствора на всех образцах цеолита исследовали в статических условиях. Его навески массой 0.5000 г погружали в 50 мл 0, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.5, 3.0, 8.0 ммоль/л растворы ЦТАБ в бидистиллированной воде, температуру которых предварительно доводили до необходимого значения (278 ± 1 , 293 ± 1 или 313 ± 1 К), и выдерживали полученную суспензию при постоянной температуре максимум 125 ч при периодическом перемешивании. Время установления равновесия определено по данным предварительных ки-

нетических экспериментов. Значение рН растворов до и после адсорбции колебалось в пределах 6.5–8.0.

Через 30, 45 мин; 1, 2, 4, 8, 24, 48, 69, 95, 125 ч растворы отделяли от сорбента: пробы, отобранные до 2 ч после начала эксперимента – с помощью шприц-фильтров, остальные – центрифугированием со скоростью 3000 об/мин в течение 15 мин с последующим декантированием. Остаточную концентрацию цетилтриметиламмоний-катиона (ЦТА⁺) определяли экстракционно-фотометрическим методом по методике, изложенной в [19], Вг⁻-иона – по методике, описанной в [20].

Концентрацию катионов Na⁺, K⁺, Ca²⁺ и Mg²⁺ определяли на установке капиллярного электрофореза “Капель-103Р” (Люмэкс, Россия) с фотометрическим детектором. Градуировку проводили с использованием стандартизированных водных растворов соответствующих катионов.

Электрокинетический (ζ -) потенциал образцов модифицированного цеолита в водной суспензии определяли на высокоэффективном двухугловом анализаторе размеров частиц Zetasizer Nano ZS (Malvern, Великобритания). Суспензию готовили, взбалтывая 2.5 мг образца в 50 мл бидистиллированной воды в течение 5 мин. Измерение проводили при 293 ± 1 К.

Описание термодинамической модели адсорбции. Для количественной характеристики бимолекулярной адсорбции мы применили модель БЭТ в интерпретации Эбади и др. [21], которые обошли неопределенность величины давления насыщенного пара p_s в классическом уравнении БЭТ для описания процессов адсорбции из водных растворов путем введения константы адсорбционного равновесия внешнего слоя. В их работе была показана адекватность такого подхода для описания сорбции из водных растворов различных органических веществ на полимерных и неорганических сорбентах. Предложенное Эбади уравнение для бимолекулярной адсорбции имеет вид:

$$a = a_m \frac{K_S c_p (1 - 3(K_L c_p)^2 + 2(K_L c_p)^3)}{(1 - K_L c_p) \left(1 + \left(\frac{K_S}{K_L} - 1\right) K_L c_p - \frac{K_S}{K_L} (K_L c_p)^3\right)}, \quad (1)$$

где: c_p – равновесная концентрация растворенного вещества, ммоль/л; a – величина адсорбции при текущей c_p , ммоль/г; a_m – предельная величина монослойной адсорбции, ммоль/г; K_S – константа монослойной (ленгмюровской) адсорбции; K_L – константа адсорбции БЭТ (в данном случае, константа адсорбции с образованием бимолекулярного слоя).

Поскольку уравнение (1) имеет три постоянные (a_m , K_L , K_S), преобразование его в линейную форму оказывается невозможным, поэтому для нахождения указанных констант адсорбции мы выполнили нелинейный регрессионный анализ экспериментальных данных методом обобщенного приведенного градиента.

Для расчета термодинамических параметров адсорбции мы применили:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K, \quad (2)$$

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}, \quad (3)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0, \quad (4)$$

уравнение (2) изотермы Вант-Гоффа (расчет энергии Гиббса адсорбции ΔG^0), уравнение (3) изобары Вант-Гоффа (расчет энтальпии адсорбции ΔH^0), уравнение (4) Гиббса–Гельмгольца (расчет энтропии адсорбции ΔS^0). Для расчета по уравнению (3) предварительно найденные линейные уравнения зависимостей $\ln K(T)$ в интервале 278–313 К продифференцированы по T . При расчете по уравнению (4) приняли допущение о постоянстве ΔH^0 в исследуемом температурном интервале.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Кинетический эксперимент. По кривым зависимости концентрации ЦТА⁺ от времени при его C_0 меньше, чем ККМ (рис. 2а и б), четко наблюдается, что процесс его сорбции проходит как минимум через две стадии: первая стадия – достаточно быстрая, протекает в первые 1–4 ч, сопровождается уменьшением концентрации для каждого из случаев примерно в два раза; и вторая – представляющая собой полную адсорбцию оставшегося в растворе ЦТА⁺, но намного более протяженная во времени.

Характер кривых зависимости концентрации ЦТА⁺ от времени при его $C_0 >$ ККМ (рис. 2в и 2г) оказывается несколько иным. Наблюдается плавное уменьшение концентрации ЦТА⁺, которое заметно замедляется к 64 ч.

Кривые зависимости концентрации анионов Вг⁻ от времени (рис. 2 а–г) указывают на то, что их содержание в растворе резко уменьшается первые 2 ч, причем так же, как и в случае с ЦТА⁺, приблизительно в 1.5 раза. Затем, пройдя через обозначенный минимум, концентрация противоионов начинает резко повышаться, и достигает своего начального значения в случае начальных концен-

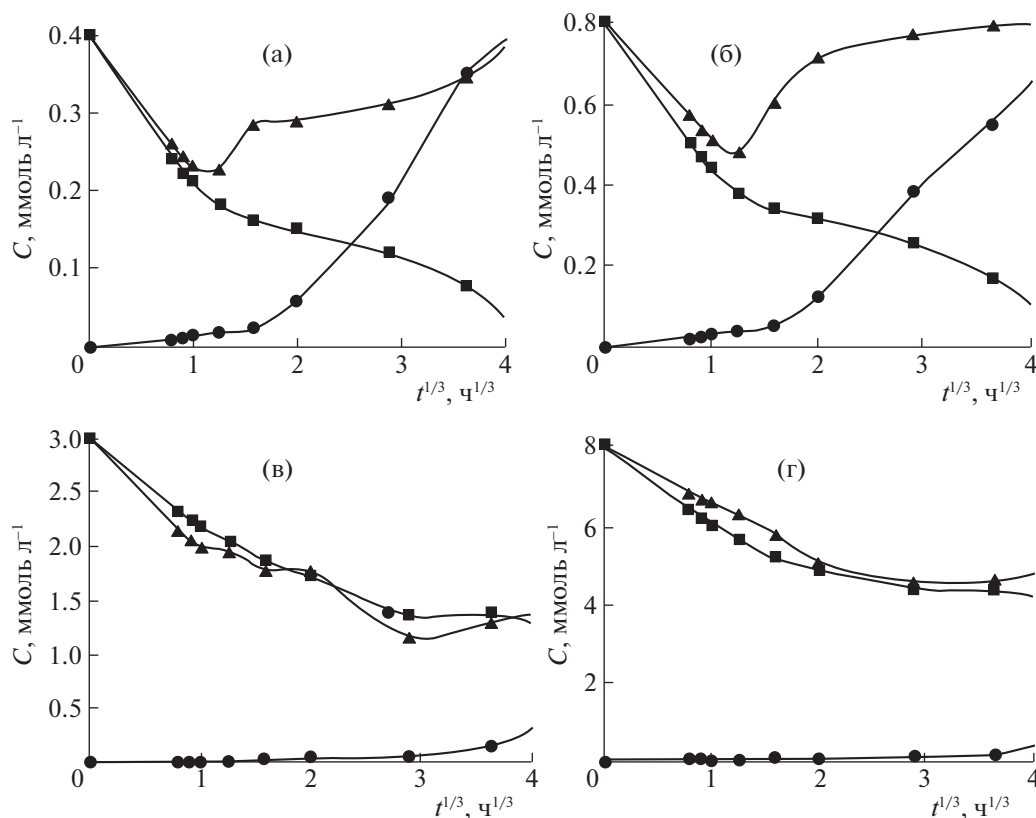


Рис. 2. Изменение концентрации ЦТА⁺ (■); Br⁻ (▲) и Na⁺ (●) в ходе адсорбции из растворов с начальными концентрациями ЦТАБ 0.4 (а), 0.8 (б), 3.0 (в), 8.0 (г) ммоль · л⁻¹ (время с целью достижения большей наглядности выражено в масштабе $t^{1/3}$).

траций 0.4 и 0.8 ммоль/л через 64 ч после начала сорбции (рис. 2а, б). Однако, в случае с $C_0 = 3.0$ и 8 ммоль/л равновесная концентрация анионов Br⁻ через 64 ч не достигла начального значения и составила 1.3 и 4.6 ммоль/л соответственно.

Известно, что вид катионов, обуславливающих ионообменную емкость цеолитов, может отличаться в зависимости от месторождения [18, 22], что обусловлено, по-видимому, локализацией ионообменных центров. Это в свою очередь определяется совокупностью геохимических факторов, под влиянием которых происходило формирование цеолитного месторождения.

Результаты анализа всех растворов после адсорбции показали качественное присутствие в них лишь Na⁺; остальные катионы либо не были найдены, либо были найдены в единичных пробах в незначительных количествах, зависимость которых от других параметров (t , C_0 ЦТАБ) была совершенно не очевидной. Это указывает на то, что у клиноптилолита из месторождения Хонгуруу для ионного обмена с катионным ПАВ доступны лишь катионы Na⁺.

На кривых для ЦТА⁺ в ходе сорбции из растворов с C_0 0.4 и 0.8 ммоль/л (рис. 2а,б) четко заметен излом в момент, когда концентрация Br⁻ достигает своего минимума. В этот же момент наблюдается излом на кривой для Na⁺. Спустя около 2–3 ч после начала сорбции концентрация ЦТА⁺ и Br⁻ снизились практически одинаково – на 0.3–0.4 ммоль/л, однако концентрация Na⁺ в растворе оставалась все еще незначительной и только на третьем часе после адсорбции стала существенно возрастать и достигла приблизительно того же значения, что начальная концентрация ЦТА⁺. Концентрация Br⁻ по достижении равновесия оказалась также равна исходной.

При адсорбции из растворов с C_0 3.0 и 8.0 ммоль/л (рис. 2 в,г) концентрации ЦТА⁺ и Br⁻ в растворе начинают уменьшаться практически сразу и в первые 25–30 ч убывают практически с одинаковой скоростью, но Na⁺ в растворе начинает появляться только после 8 ч от начала эксперимента. Через 30 ч, когда уже более 50% от всего Na⁺ переходит в раствор, концентрация Br⁻ в нем начинает возрастать и в конце эксперимента от-

ношение адсорбированного ЦТА⁺ и Вг⁻ составляет приблизительно 2 : 1.

Термодинамика адсорбции. На рис. 3 приведены изотермы адсорбции ЦТА⁺ на клиноптилолите при разных температурах. Хотя по классификации Джайлса они и относятся к L2-классу, попытка описать адсорбцию в рамках теории Ленгмюра не совсем корректна ввиду формирования бимолекулярного слоя. Этот вывод следует на основании совокупности экспериментальных данных, обсужденных в предыдущих разделах данной работы, и подтверждается в работах [7, 9, 10, 12, 15, 23, 24].

Сопоставление экспериментальных данных с модельной кривой показывает, что они хорошо вписываются в предложенную модель изотермы адсорбции БЭТ в интерпретации Эбади и др. (1). Рассчитанные константы уравнения (3), представляющего данную модель, приведены в табл. 1. Значения R^2 получены в пределах 0.97–0.99, что является подтверждением адекватности выбранной модели для описания процесса сорбции. Как и следовало ожидать, величина предельного заполнения бимолекулярного слоя, уменьшается с ростом температуры; закономерно уменьшается с ростом температуры и константа адсорбционного заполнения второго слоя K_L .

В табл. 2 представлены вычисленные по уравнениям (2)–(4) термодинамические функции для процессов заполнения первого и второго адсорбционных слоев при различных температурах.

Значение ΔG^0 адсорбции с образованием второго адсорбционного слоя уже при $T = 313$ К становится равным 1.63 кДж моль⁻¹, что свидетельствует о стремительном сдвиге процесса в сторону десорбции с ростом температуры. Тепловой эффект процесса невелик (-28.88 кДж · моль⁻¹) и сопоставим со значениями для теплот конденсации. Таким образом, в случае адсорбции с образованием второго слоя значения термодинамических потенциалов $\Delta G^0 < 0$, $\Delta H^0 < 0$, $\Delta S^0 < 0$. Это позволяет резюмировать, что протекает преимущественно физическая адсорбция.

В случае мономолекулярной адсорбции наблюдается иная картина – значения ее адсорбционной константы K_S с ростом температуры возрастают. Значение ΔH^0 оказывается $\Delta H^0 > 0$, что, как правило, не характерно для физадсорбции.

Таким образом, принимая во внимание рост K_S с увеличением температуры, можно предположить, что процесс адсорбции с образованием монослоя идет по ионообменному механизму. Однако сопоставить коэффициенты, рассчитанные по уравнению (1), с теми же коэффициентами, используя для расчета аналогичные для ионообменной адсорбции, не представляется возможным в связи с неопределенностью величины кон-

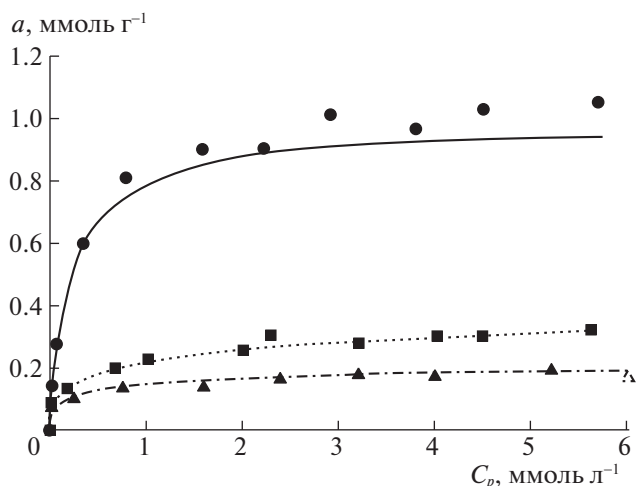


Рис. 3. Изотермы адсорбции ЦТА⁺ на клиноптилолите. Экспериментальные данные адсорбции при: 278 (•), 293 (■), 313 К (▲). Изотермы адсорбции, смоделированные по уравнению (1) при: 278 (—); 293 (---); 313 К (-.-.-).

центрации Na⁺ в сорбенте, поскольку ЦТА⁺ замещает лишь стерически доступный для него Na⁺. Доступность же этого и других катионов для ионного обмена зависит также и от природы сорбтива.

Электрокинетический (ζ -) потенциал. На рис. 4 представлены результаты определения ζ -потенциала модифицированных образцов клиноптилолита. Знак заряда ζ -потенциала нативного клиноптилолита как и у остальных алюмосиликатов закономерно имеет отрицательное значение, т.е. его поверхность изначально заряжена отрицательно. Первое время до $C_0(\text{ЦТАБ}) = 0.8$ ммоль/л значение потенциала неравномерно уменьшается, что говорит о повышении электрофоретической подвижности частиц клиноптилолита и росте агрегативной устойчивости суспензии.

Дальнейшее повышение C_0 приводит к увеличению значения ζ -потенциала и достижению изоэлектрической точки, характеризующейся его нулевым зарядом при значении C_0 около 1.3 ммоль/л. В работе [24] отмечается, что поверхность модифицированного клиноптилолита, ζ -потенциал частиц которого ниже изоэлектри-

Таблица 1. Параметры бимолекулярной адсорбции по математической модели уравнения (1)

T , К	a_m , ммоль/г	K_S	K_L	R^2
278	0.49	11.36	7.14	0.971
293	0.18	21.00	2.29	0.991
313	0.11	60.53	1.87	0.985

Таблица 2. Термодинамические параметры адсорбции катиона ЦТА⁺ с заполнением первого и второго адсорбционных слоев, рассчитанные по экспериментальным данным

T, К	Второй адсорбционный слой			Первый адсорбционный слой		
	$-\Delta G^0$, кДж моль ⁻¹	$-\Delta S^0$, Дж (моль К) ⁻¹	$-\Delta H^0$, кДж моль ⁻¹	$-\Delta G^0$, кДж моль ⁻¹	ΔS^0 , Дж (моль К) ⁻¹	ΔH^0 , кДж моль ⁻¹
278	5			6		
293	3	88	29	8	143	34
313	1.5			11		

ческой точки, содержит монослой катионного ПАВ, а если ζ-потенциал выше – бислоем. В изоэлектрической точке положительно заряженный катион ЦТА⁺ уравнивает отрицательный заряд поверхности клиноптилолита [25], а выше этой точки происходит перезарядка поверхности клиноптилолита и поверхностные свойства будут определяться вторым положительно заряженным адсорбционным слоем. Максимальное значение ζ-потенциала (около –20 мВ) указывает на большую агрегативную устойчивость в воде частиц клиноптилолита с адсорбированным монослоем.

На основании вышеописанных экспериментальных данных на рис. 5 представлен порядок формирования моно- и бимолекулярного слоя в ходе адсорбции при 293 К в зависимости от величины адсорбции. Согласно термодинамическим расчетам, представленным в разд. 4.2 и согласованным с экспериментальными данными по ζ-потенциалу, примерно до величины адсорбции 0.18 ммоль · г⁻¹ завершается заполнение мономо-

лекулярного слоя, после чего начинается заполнение бимолекулярного слоя.

Предлагаемый механизм адсорбции ЦТАБ

Мономолекулярная адсорбция. В первые часы в растворе наблюдается дефицит как катионов ЦТА⁺, так и Вг⁻-анионов, что, вероятно, обусловлено их практически совместной диффузией к ионообменным центрам. По истечении некоторого времени происходит ионный обмен ЦТА⁺ в основном с катионами Na⁺, которые затем диффундируют с ионообменных центров в раствор совместно с Вг⁻-ионами. Концентрация Вг⁻ в растворе при этом начинает возрастать и достигает своего исходного значения.

Бимолекулярная адсорбция. На рис. 6 изображена схема адсорбции из коллоидного раствора ЦТАБ (C₀ = 8 ммоль/л). Широко известно, что в таких растворах концентрация ионов ПАВ остается равной ККМ. Остальная же доля ПАВ находится в растворе в виде мицелл (рис. 6а). Поэтому в данном случае теоретически возможна адсорб-

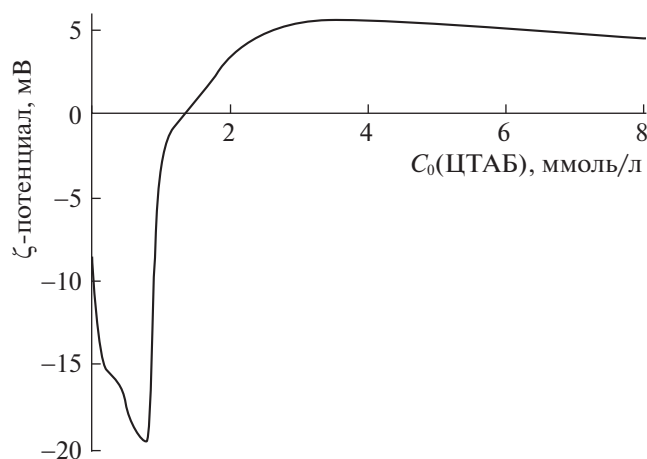


Рис. 4. Зависимость ζ-потенциала модифицированного клиноптилолита от начальной концентрации ЦТАБ после установления адсорбционного равновесия.

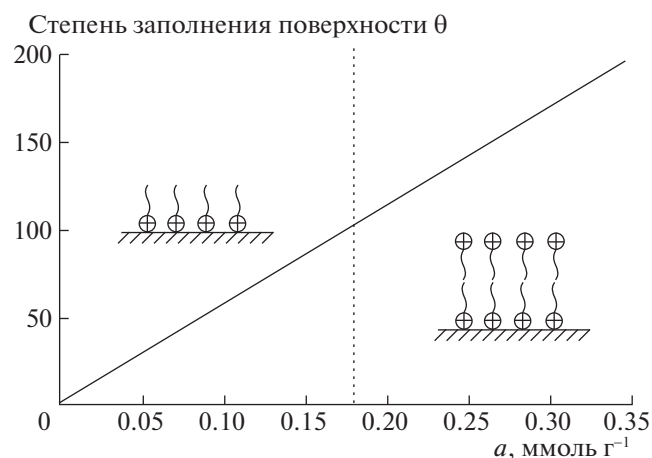


Рис. 5. Предполагаемый механизм адсорбции ЦТАБ с образованием мономолекулярного слоя.

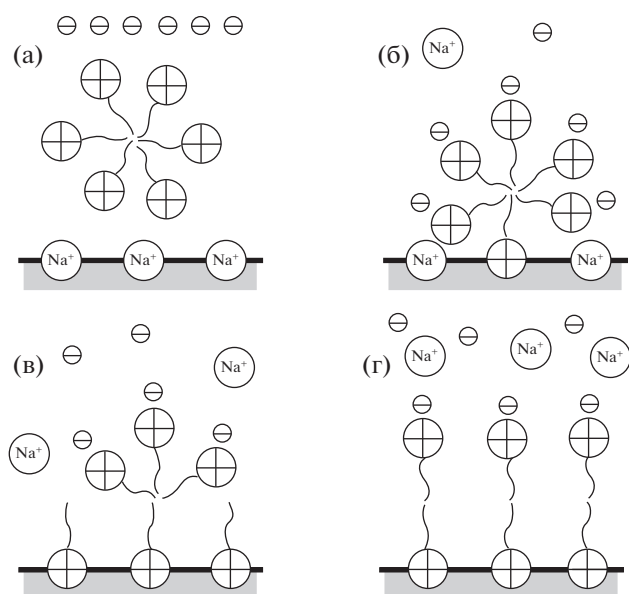


Рис. 6. Предполагаемый механизм адсорбции ЦТАБ с образованием бимолекулярного слоя.

ция как ионов, так и мицелл. Хотя ранее в работе [26] отрицалась возможность непосредственной адсорбции мицелл на поверхности минеральных сорбентов и предполагалось, что сначала мицеллы распадаются и только затем адсорбируются, наши данные, а также данные других исследователей [23, 27] подтверждают возможность адсорбции мицелл.

Как уже было представлено на рис. 2, в первые 8 ч эксперимента наблюдается почти равнозначное уменьшение концентрации Br^- и CTA^+ . Практическое отсутствие в это время поступления в раствор катионов Na^+ указывает на то, что протекает преимущественная сорбция мицелл с образованием на поверхности адсорбированного мицеллярного комплекса (адмицеллы) (рис. 6б). Аналогичную картину наблюдали также авторы работы [23].

По истечении 8 ч наблюдается увеличение концентрации Na^+ в растворе, а через примерно 24 ч – увеличение концентрации Br^- . Это можно связать с разрушением адмицеллы и заполнением монослоя, которое завершается примерно через 48 ч после начала эксперимента, и частичным заполнением бислоя (рис. 6в), причем агрегаты разрушающейся адмицеллы какое-то время еще остаются стабильными. После этого за счет интенсификации процесса разрушения адмицеллы происходит формирование бислоя (рис. 6г), как и было описано в работах [22, 23, 27].

Таким образом, результаты работы дают представление о характере формирования моно- и бимолекулярного адсорбционных слоев ЦТАБ при

адсорбции его из водного домицеллярного и коллоидного растворов в широком интервале концентраций.

Установлено, что адсорбция ЦТАБ из домицеллярного раствора протекает в три стадии: в первые часы наблюдается совместная диффузия CTA^+ и бромид-анионов к ионообменным центрам (первая стадия), затем протекает непосредственно ионный обмен Na^+ на CTA^+ (вторая стадия), в ходе которого катионы Na^+ и Br^- -анионы диффундируют в раствор (третья стадия).

Анализ изменения концентрации всех обменных ионов при адсорбции из коллоидного раствора позволил сделать предположение, что в этом случае ЦТАБ адсорбируется преимущественно в виде мицелл, а формирование бимолекулярного слоя происходит за счет их разрушения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Госзадания Министерства образования и науки РФ 11.1557.2017/ПЧ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mumpton F.A.* // Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America. 1999. V. 96. P. 3463.
2. *De Vos D.E., Dams M., Sels B.F., Jacobs P.A.* // Chemical Reviews. 2002. V. 102. P. 3615.
3. *Venuto P.B.* // Microporous Materials. 1994. V. 2. P. 297.
4. *Davis M.E., Lobo R.F.* // Chemistry of Materials. 1992. V. 4. P. 756.
5. *Anokhina N.Y., Bochkareva S.A., Lyukshin B.A. et al.* // International. J. of Nanomechanics Science and Technology. 2010. V. 1. P. 301.
6. *Krajisnik D., Dakovic A., Milojevic M. et al.* // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. 2011. V. 83. P. 165.
7. *Erdogan B.C., Ulku S.* // J. of Porous Materials. 2013. V. 20. P. 1143.
8. *Nikiforov L.A., Okhlopkova T.A., Kapitonova Iu.V. et al.* // Molecules. 2017. V. 22. P. 2149.
9. *Thanos A.G., Sotiropoulos A., Malamis S. et al.* // Desalination and Water Treatment. 2016. V. 57. P. 27869.
10. *Li Z., Bowman R.S.* // Environmental Science and Technology. 1997. V. 31. P. 2407.
11. *Stephanie Hulsey S., Absar S., Sultana Q.N. et al.* // Polymer Composites. 2017. V. 38. P. 974.
12. *Haggerty G.M., Bowman R.S.* // Environmental Science and Technology. 1994. V. 28. P. 452.
13. *Spiridonov A.M., Sokolova M.D., Okhlopkova A.A. et al.* // J. of Structural Chemistry. 2015. V. 56. P. 297.
14. *Spiridonov A.M., Fedorov A.L., Sokolova M.D. et al.* // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2016. V. 52. P. 744.
15. *Apreutessei R.E., Catrinescu C., Teodosiu C.* // Environmental Engineering and Management Journal. 2008. V.7. P. 149.
16. *Bandura L., Małgorzata F., Grzegorz J., Wojciech F.* // Fuel. 2015. V.147. P. 100.

17. *Frost R.L., He H., Klopogge T.J. et al.* // Applied Clay Science. 2006. V. 31. P. 262.
18. *Breck D.W.* Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use. New York, Wiley, 1973.
19. *Ballard C.W., Isaacs J., Scott P.G.W.* // J. of Pharmacy and Pharmacology. 1954. V. 6. P. 971.
20. *Kainz G., Böhm G., Sontag G.* // Microchimica Acta. 1976. V. 66. P. 135.
21. *Ebadi A., Soltan Mohammadzadeh J.S., Khudiev A.* // Adsorption. 2009. V. 15. P. 65.
22. *Rožic M., Šipušic I., Sekovanic L. et al.* Sorption Phenomena of Modification of Clinoptilolite Tuffs by Surfactant Cations // Journal of Colloid and Interface Science. 2009. V. 331. P. 295.
23. *Li Z.* // Langmuir. 1999. V. 15. P. 6438.
24. *Sullivan E.J., Carey J.W., Bowman R.S.* // J. of Colloid and Interface Science. 1998. V. 206. P. 369.
25. *Bowman R.S., Sullivan E.J., Li Z.* // In Colella C., Mumpton F.A. Natural Zeolites for the Third Millennium. De Frede Editore. Naples, 2000. P. 287.
26. *Kabalnov A., Weers J.* // Langmuir. 1996. V. 12. P. 3442.
27. *Chen L., Chen S., Frank C., Israelachvili J.* // J. of Colloid and Interface Science. 1992. V. 153. P. 244.