

УДК 544.77.051.13

О. О. Стрельцова, О. В. Волювач, В. О. Єгорцева

Одеський національний університет ім. І. І. Мечникова,
кафедра фізичної та колоїдної хімії, проблемна науково-дослідна лабораторія
паливних елементів,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026, Україна

ПІНОУТВОРЮЮЧІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗЧИНІВ ЙОНОГЕННИХ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН

Розраховані основні параметри піноутворення (об'ємний фактор, коефіцієнт обводненості, кратність) індивідуальних і бінарних розчинів броміду гексадецилпіридинію та алкілсульфатів натрію. Встановлено, що для бінарних розчинів броміду гексадецилпіридинію та алкілсульфатів натрію в широкому діапазоні мольних співвідношень характерний синергізм піноутворюючої здатності та швидкості руйнування піни.

Ключові слова: піноутворення, алкілсульфати натрію, бромід гексадецилпіридинію

Ефективність процесу флотаційного вилучення поверхнево-активних речовин (ПАР) і очистка стічних вод від поверхнево-активних забруднювачів в значній мірі визначаються властивостями утворених ними пін [1]. Вже накопичено великий експериментальний матеріал, однак в більшості робіт відсутній колоїдно-хімічний підхід до пояснення закономірностей процесу вилучення ПАР, не розглядається взаємозв'язок характеристик процесу (ступеня вилучення, величини об'ємного фактора винесення або обводненості піни та ін.) з колоїдно-хімічними властивостями розчинів ПАР і піни [2,3].

Нижче представлені результати досліджень, поставлених з метою визначення властивостей пін деяких індивідуальних і бінарних розчинів ПАР.

Матеріали і методика експерименту

Об'єктами дослідження були $(1,3 - 2,6) \cdot 10^{-4}$ М розчини броміду гексадецилпіридинію (БГДП) та $(0,1 - 1,5) \cdot 10^{-3}$ М розчини алкілсульфатів натрію (АСН), що містили у вуглеводневому радикалі від 10 до 18 атомів вуглецю, тобто децил- (ДСН), додецил- (ДДСН), тетрадецил- (ТДСН), гексадецил- (ГДСН) і октадецилсульфат натрію (ОДСН), а також їх бінарні розчини. Мольну частку АСН у розчині з БГДП змінювали від 0,1 до 0,9. Для приготування розчинів ПАР використовували дистильовану воду та хімічно чисті препарати.

Піноутворюючу здатність індивідуальних і бінарних розчинів ПАР визначали за висотою стовпа піни (Н), яку вони утворювали. Спінювання досліджуваних розчинів ПАР здійснювали за стандартною методикою шляхом 3 хвил. струшування їх у градуйованому скляному циліндрі місткістю 100 мл при температурі 18 ± 2 °С.

У відкритих пінах з вільною поверхнею (які мають контакт з об'ємною газовою фазою) окрім внутрішнього руйнування, тобто зменшення дисперсності (збільшення бульбашок) внаслідок коалесценції та дифузійного перенесення, одночасно відбувається й зменшення об'єму піни (зменшення висоти стовпа) [4]. Згідно з цими видами руйнування стійкість піни характеризували швидкістю руйнування (V) висоти її стовпа (H)

$$V = \frac{H}{t}, \quad (1)$$

де t – час руйнування піни.

Для опису винесення рідкої фази з піною використовували об'ємний фактор (R_v) і коефіцієнт обводненості (n), які для зручності виражали через кратність піни [3]

$$R_v = \frac{\beta_0}{\beta - \beta_0}, \quad (2)$$

$$n = \frac{\beta_0}{\beta}, \quad (3)$$

де β_0 – кратність, яка відповідає переходу всієї рідини в піну; β – кратність отриманої піни.

Кратність піни (β) є відношення об'єму піни (V_p) до об'єму розчину (V_r), який пішов на її утворення [3]

$$\beta = \frac{V_p}{V_r} = \frac{(V_r + V_p)}{V_r}, \quad (4)$$

де V_r – об'єм газу в піні.

Результати дослідження та їх аналіз

Експериментально встановлено, що піноутворююча здатність розчинів алкілсульфатів натрію, які належать до одного гомологічного ряду, визначається довжиною їх вуглеводневого радикалу (рис. 1). Максимальною піноутворюючою здатністю, а отже, і флотаційною активністю володіє АСН, значення адсорбційно-міцелярного енергетичного співвідношення (АМЕС), що являє собою

відношення вільної енергії Гіббса адсорбції ($\Delta G_{\text{адс}}^0$) ПАР на межі розподілу фаз

розчин ПАР – повітря до вільної енергії Гіббса міцелоутворення ($\Delta G_{\text{міц}}^0$) у водній фазі

$$AMEC = \frac{\Delta G_{адс}^o}{\Delta G_{міц}^o}, \quad (5)$$

якого дорівнює або близько до одиниці [5]. В конкретному випадку мова йде про ТДСН. Справедливість зробленого висновку підтверджується нашими попередніми дослідженнями [6]. Збільшення піноутворюючої здатності розчинів АСН від ДСН до ТДСН пов'язано з підвищенням їх поверхневої активності внаслідок посилення "виштовхування" з води гідрофобних частин молекул. Але з подальшим подовженням вуглеводного радикалу зростає роль агрегування молекул усередині розчину, що сприяє збільшенню поверхневого натягу і, як наслідок, зменшенню піноутворюючої здатності.

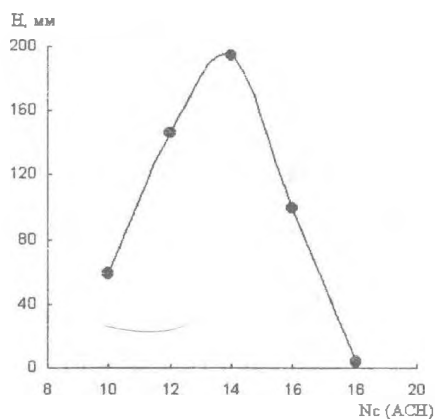


Рис. 1. Вплив довжини вуглеводного радикалу (Nc) на піноутворюючу здатність (H) індивідуальних розчинів АСН. рН розчину 9

Оскільки існує пряма залежність між швидкістю руйнування піни та піноутворюючою здатністю розчину, то з викладеного вище виходить, що в ряду АСН найнестійкішу піну з максимальною кратністю $\beta = 5,88$ (таблиця) утворює розчин ТДСН. Завдяки зменшенню в'язкості піноутворюючого розчину, утворена піна має знижену механічну міцність.

Кратність пін, стабілізованих АСН, взагалі невелика ($\beta = 2,18-5,88$), що підтверджує факт утворення ними "мокрих" пін [7], які мають сферичні бульбашки повітря, поділені товстими прошарками рідини.

Винесення рідкої фази з піною враховували через об'ємний фактор (R_v) і коефіцієнт обводненості (n) за формулами (2) і (3). В залежності від довжини вуглеводного радикалу АСН значення R_v і n мало змінюються і знаходяться у межах 1,03-2,05 і 0,25-0,63 відповідно (винятком є розчин ОДСН, для якого n = 0,03) (таблиця).

Співставлення піноутворюючих властивостей розчинів індивідуальних катіонного і аніонного ПАР з однаковою масовою концентрацією ($C = 100$ мг/л) та довжиною вуглеводного радикалу, а саме розчинів БГДП і ГДСН, показало (рис. 2), що піноутворююча здатність розчину БГДП декілька вища ніж піноут-

ворююча здатність розчину ГДСН, оскільки внаслідок більш високої поверхневої активності молекули БГДП краще адсорбуються на поверхні бульбашок повітря. Різний ступінь гідратації полярних груп ПАР та різна механічна міцність утворених ними пін приводить до різниці в значеннях швидкості руйнування пін (рис. 3), хоча як у випадку катіонного, так і аніонного ПАР утворюється нестійка “мокра” піна (β (БГДП) = 3,98; β (ГДСН) = 2,18). Значення об’ємного фактора для БГДП вище ($R_v = 2,18$), ніж для ГДСН ($R_v = 1,36$), а значення коефіцієнта обводненості (n) змінюється незначно (таблиця).

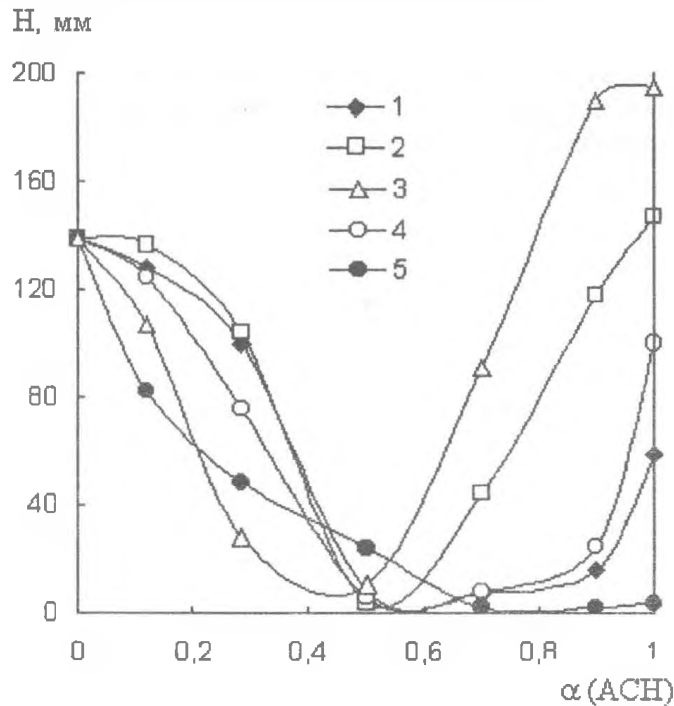


Рис. 2. Залежність піноутворюючої здатності (Н) бінарних розчинів БГДП та АСН від мольної частки (α) АСН : ДСН (1); ДДСН (2); ТДСН (3); ГДСН (4); ОДСН (5)

Дослідження піноутворюючих властивостей розчинів БГДП і АСН різного складу показали (рис. 2), що бінарний розчин БГДП - ДДСН в широкому діапазоні їх мольних співвідношень виявляє відхилення від адитивності у бік менших значень піноутворюючої здатності, що свідчить про синергетичну дію цих компонентів у процесі піноутворення. Аналогічна картина спостерігається і для інших катіон-аніонних ПАР при їх еквімолярному співвідношенні у розчині, а також при великому вмісті АСН у розчині.

Деяку стабілізацію (зменшення швидкості руйнування) пінних плівок із бінарних розчинів ПАР при певному їх співвідношенні (рис. 3) можна пояснити утворенням електронейтральних важкорозчинних солей гексадецилсульфату гексадецилпіридинію (або алкілсульфату гексадецилпіридинію), які мають підвищену поверхневу активність і необоротньо адсорбуються на поверхні бульбашок повітря.

Таблиця

Значення величин кратності піни (β), об'ємного фактора (R_v) та коефіцієнта обводненості (n) для бінарних розчинів БГДП і АСН при різній мольній частці (α) АСН

АСН	α (АСН)	β	R_v	n
ДСН	0,0	3,98	2,18	0,54
	0,1	3,64	2,10	0,52
	0,3	3,29	2,00	0,50
	0,5	4,20	1,03	0,03
	0,7	5,40	1,03	0,03
	0,9	4,96	1,03	0,03
	1,0	3,66	1,33	0,25
ДДСН	0,1	4,33	1,95	0,49
	0,3	3,22	2,00	0,50
	0,5	4,96	1,01	0,01
	0,7	6,88	1,11	0,10
	0,9	3,84	1,90	0,47
	1,0	3,64	1,21	0,62
ТДСН	0,1	4,26	1,71	0,42
	0,3	8,74	1,05	0,05
	0,5	10,00	1,02	0,02
	0,7	4,90	1,40	0,29
	0,9	6,20	1,91	0,48
	1,0	5,88	2,05	0,51
ГДСН	0,1	3,12	2,80	0,64
	0,3	4,10	1,40	0,29
	0,5	2,00	1,01	0,01
	0,7	8,00	1,03	0,03
	0,9	5,24	1,05	0,05
	1,0	2,18	1,36	0,63
ОДСН	0,1	3,78	1,51	0,34
	0,3	4,00	1,23	0,20
	0,5	3,00	1,14	0,13
	0,7	3,00	1,01	0,01
	0,9	1,50	1,03	0,03
	1,0	2,48	1,03	0,03

З таблиці видно, що бінарні розчини БГДП і АСН як і індивідуальні розчини ПАВ утворюють "мокрі" піни. Значення кратності піни, утвореної при струшуванні еквімолярних розчинів БГДП і ТДСН, зростає до 10. Винесення рідкої фази з піною з підвищенням мольної частки (α) АСН у розчині зменшується майже до

стехіометричного його співвідношення з БГДП (виняток складає система БГДП і ОДСН, для якої значення R_v і n мінімальні при α (ОДСН) = 0,7), а потім збільшується.

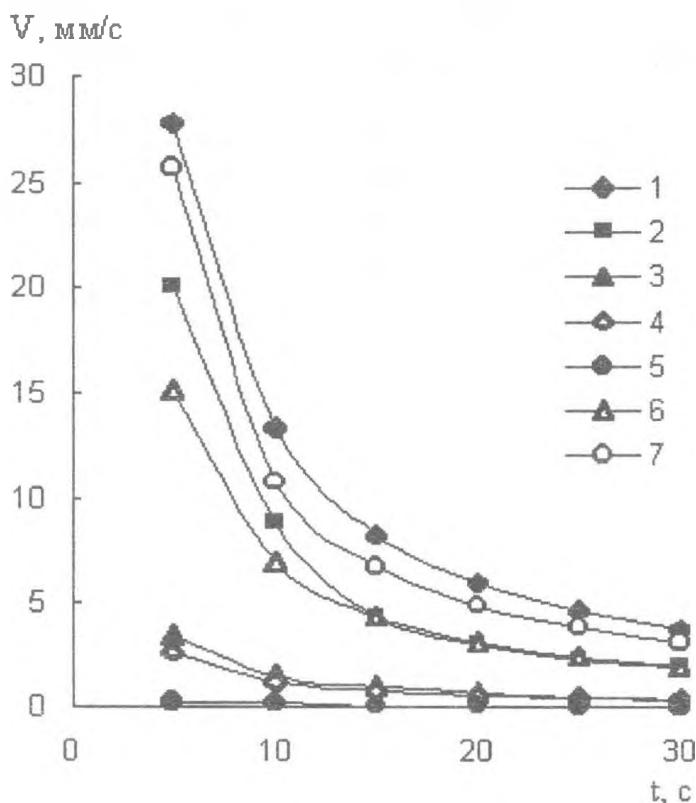


Рис. 3. Залежність швидкості руйнування піни (V) індивідуальних БГДП (1), ГДСН (2) та їх бінарних розчинів від часу руйнування (t) при молярних співвідношеннях БГДП : ГДСН – 0,1:0,9 (3); 0,3:0,7 (4); 0,5:0,5 (5); 0,7:0,3 (6); 0,9:0,1 (7)

На закінчення позначимо, що вивчені піноутворюючі властивості індивідуальних і бінарних катіон-аніонних розчинів ПАВ різного складу дають можливість керувати процесом піноруйнування при флотаційній очистці промислових стічних вод, забруднених ПАВ та їх сумішами.

Література

1. Скрылев Л. Д., Свиридов В. В. К вопросу об эффективности флотационного метода выделения ПАВ // Ж. прикл. химии. — Т. 47, № 1. — С. 102 – 106.
2. Хаскова Т. Н., Кругляков П. М. Исследование уноса жидкости с пеной в процессах поверхностного концентрирования ПАВ и очистки сточных вод // Коллоидн. журн. — 1989. — Т. 51, № 2. — С. 325-332.
3. Тихомиров В. К. Пены. Теория и практика их получения и разрушения. — М.: Химия, 1983. — 264 с.
4. Кругляков П. М., Кочубей Н. В., Кузнецова Л. Л. О взаимосвязи внутреннего разрушения пены и уменьшения ее объема // Коллоидн. журн. — 1983. — Т. 45, № 5. — С. 893 – 900.

5. Скрялев Л.Д., Стрельцова Е.А., Скрялева Т.Л. Адсорбционно-мицеллярное энергетическое соотношение ПАВ как критерий их пенообразующей способности // Изв. вузов. Химия и хим. технология. — 1985. — Т. 28, № 4. — С. 62 – 66.
6. Стрельцова О.О., Волювач О.В. Флотажне вилучення бромиду цетилпіридинію у формі осадів другого роду // Вопросы химии и хим. технологии. — 2000. — № 1. — С. 226 – 228.
7. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. — Л.: Химия, 1984. — 368 с.

Стрельцова Е. А., Волювач О. В., Егорцева В. А.

Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова,
кафедра физической и коллоидной химии, проблемная научно-исследовательская
лаборатория топливных элементов,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина

ПЕНООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ИОННОГЕННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Резюме

Рассчитаны основные параметры пенообразования (объемный фактор, коэффициент обводненности, кратность) индивидуальных и бинарных растворов бромид гексадецилпиридиния и алкилсульфатов натрия. Установлено, что для бинарных растворов бромид гексадецилпиридиния и алкилсульфатов натрия в широком диапазоне мольных соотношений характерен синергизм пенообразующей способности и скорости разрушения пены.

Ключевые слова: пенообразование, алкилсульфаты натрия, бромид гексадецилпиридиния

Streltsova E. A., Voluvach O. V., Yegortsova V. A.

I. I. Mechnikov Odessa National University,
Department of Physical and Colloidal Chemistry,
Research Laboratory of Voltage Supplies,
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65026, Ukraine

FOAM-FORMING PROPERTIES OF IONOGEN SURFACTANTS SOLUTIONS

Summary

The fundamental parameters of foam-forming (volume factor, water filling coefficient, multiplicity) of hexadecylpyridinium bromide and sodium alkylsulfates individual and binary solutions have been calculated. It has been stated that hexadecylpyridinium bromide and sodium alkylsulfates binary solutions to show synergism of foam-forming capacity and foam destroying velocity at the broad range of molar ratios.

Keywords: foam-forming, sodium alkylsulfates, hexadecylpyridinium bromide