

УДК 544.77.051.13

Е.А. Стрельцова, д-р хим. наук, проф.,  
О.Г. Травкова, химик,  
В.А. Егорцева, инженер-технолог,  
Одес. нац. ун-т им. И.И. Мечникова

## ПЕНООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ И БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ АНИОННЫХ И НЕИОНОГЕННЫХ ПОВЕРХНОСТНО- АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

*О.О. Стрельцова, О.Г. Травкова, В.О. Егорцева.* Піноутворюючі властивості розчинів індивідуальних та бінарних сумішей аніонних та нейоногенних поверхнево-активних речовин. Розраховано основні параметри піноутворення (об'ємний фактор, коефіцієнт обводненості, кратність) розчинів індивідуальних нейоногенних (Твін-21, Твін-61, Твін-20, Твін-40, Твін-60 та Твін-80) та аніонного (додецилсульфат натрію — ДДСН) поверхнево-активних речовин та їх бінарних сумішей. Встановлено, що в системах ДДСН — Твін для всього інтервалу мольних співвідношень характерний синергізм піноутворюючої здатності.

*O.O. Streltsova, O.G. Travkova, V.O. Egorseva.* **Foam-forming properties of individual and binary anionic and nonionic surfactants mixes solutions.** The fundamental parameters of foam-forming (volume factor, water filling coefficient, multiplicity) of individual nonionic (Tween-21, Tween-61, Tween-20, Tween-40, Tween-60, Tween-80) and anionic (sodium dodecylsulfate) surfactants and their binary solutions have been calculated. It has been stated that systems of sodium dodecylsulfate — Tween to show synergism of foam-forming capacity at the entire range of molar ratios.

Поверхностно-активные вещества (ПАВ), широко используемые в промышленности и быту, принадлежат к числу опасных загрязнителей окружающей среды, которые плохо поддаются биологическому разложению [1, 2]. Но благодаря собственной поверхностной активности ПАВ являются хорошими пенообразователями, что с успехом можно использовать при очистке сточных вод методом флотации [3, 4], эффективность которой во многом зависит от свойств пены, образуемой во время очистки [5]. Однако свойства пен растворов неионогенных ПАВ, а также их смесей мало изучены. Особенно это относится к пенам, стабилизированным смесями ПАВ разной природы.

Представляет интерес свойств пен, стабилизированных неионогенными (НПАВ) и анионными поверхностно-активными веществами (АПАВ), а также их смесями в широком интервале их мольных соотношений.

Объектами исследования служили  $(0,2 \dots 0,7) \cdot 10^{-4}$  М растворы НПАВ, а именно: Твин-21, Твин-61 (соответственно, монолаурат ( $M_r = 552,0$ ) и моностеарат ( $M_r = 605,0$ ) полиоксиэтиленсорбитана, среднее число оксиэтильных (ОЭ) групп – 4), Твин-20, Твин-40, Твин-60, Твин-80 (соответственно, монолаурат ( $M_r = 1233,5$ ), монопальмитат ( $M_r = 1299,6$ ), моностеарат ( $M_r = 1303,6$ ), моноолеат ( $M_r = 1301,6$ ) полиоксиэтиленсорбитана, со средним числом ОЭ групп – 20);  $(0,2 \dots 0,7) \cdot 10^{-4}$  М растворы АПАВ – додецилсульфата натрия (ДДСН), а также их бинарные растворы. Растворы индивидуальных ПАВ готовили из препаратов фирмы “Acros Organics” марки “чда”, которые использовали без дополнительной очистки, на бидистиллированной воде.

Пенообразующую способность индивидуальных и бинарных растворов ПАВ в диапазоне мольных соотношений компонентов в растворе  $0 < x < 1$  определяли по стандартной методике [6] путем трехминутного встряхивания в градуированном цилиндре при температуре  $18 \pm 2$  °С.

Кратность пены ( $\beta$ ) [7], которая связывает объем пены  $V_{п}$  и объем ее жидкой прослойки  $V_{ж}$ , определяли как

$$\beta = \frac{V_n}{V_{ж}}. \quad (1)$$

Объем пены складывается из объема жидкой прослойки и объема газа в пене

$$V_n = V_{ж} + V_{г}. \quad (2)$$

Унос жидкой фазы с пенным продуктом характеризовали с помощью объемного фактора

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

и коэффициента обводненности [8]

$$n = \frac{\beta_0}{\beta}, \quad (4)$$

где  $\beta_0$  — кратность, соответствующая переходу всей жидкости в пену;

$\beta$  — кратность полученной пены.

В открытой пене со свободной поверхностью внутреннее разрушение (синерезис, коалесценция пузырьков и их укрупнение вследствие диффузионного переноса газа) сопровождается уменьшением объема пены [9] и поэтому устойчивость пены охарактеризована скоростью этого процесса

$$u = \frac{h}{\tau}, \quad (5)$$

где  $u$  и  $\tau$  — соответственно скорость и время разрушения пены;

$h$  — высота столба пены.

Сравнение пенообразующих свойств  $2,0 \cdot 10^{-5}$  М водных растворов индивидуальных ПАВ показало, что пенообразующая способность растворов Твинов меньше пенообразующей способности растворов ДДСН (рис. 1), что объясняется высокой поверхностной активностью и большой скоростью адсорбции последнего на границе раздела фаз раствор — воздух [10].

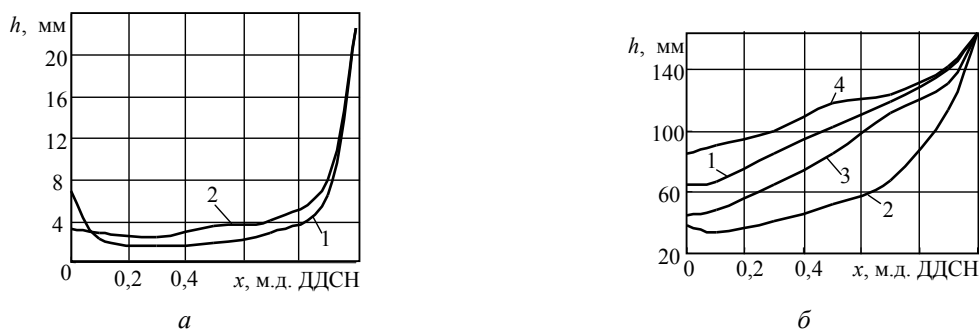


Рис. 1. Зависимость пенообразующей способности  $h$  бинарных растворов: а — ДДСН — Твин-21 (1) и ДДСН — Твин-61 (2); б — ДДСН — Твин-20 (1), ДДСН — Твин-40 (2), ДДСН — Твин-60 (3) и ДДСН — Твин-80 (4) от мольной доли  $x$  ДДСН

Лучшей пенообразующей способностью обладают те Твины, углеводородный радикал которых содержит 12 атомов углерода, независимо от количества в их молекулах ОЭ групп. И в то же время число ОЭ групп влияет на пенообразующую способность, которая на порядок выше у Твинов с двадцатью ОЭ группами (Твин-20, Твин-40, Твин-60, Твин-80), чем у Твинов с числом ОЭ групп равным 4 (Твин-21, Твин-61). При увеличении длины углеводородного радикала возрастает роль агрегации молекул, поверхностное натяжение увеличивается и, как следствие, пенообразующая способность уменьшается. Другими словами, пенообразующая способность Твинов повышается по мере увеличения соотношения размеров гидрофильной и олео-

фильной частей молекулы [11]. Наибольшей пенообразующей способностью обладает Твин-80, что связано со строением его молекулы (наличие кратной связи в углеводородном радикале).

Во всем интервале мольных соотношений пенообразующая способность бинарных растворов ДДСН и Твинов отклоняется от аддитивности в сторону меньших значений, что свидетельствует о синергетическом действии компонентов в процессе пенообразования.

Введение все возрастающих количеств ДДСН в растворы Твинов с числом ОЭ групп, равным 20, увеличивает их пенообразующую способность. В случае же Твинов с числом ОЭ групп равным 4 в области  $0,1 < x < 0,5$  добавки ДДСН уменьшают или не оказывают существенного влияния, и только при большом содержании ДДСН увеличивают их пенообразующую способность (см. рисунок 1).

Скорость разрушения пены, образованной растворами Твинов с числом ОЭ групп, равным 20, на порядок выше скорости разрушения пены, образованной растворами Твинов с числом ОЭ групп, равным 4 (рис. 2, 3).

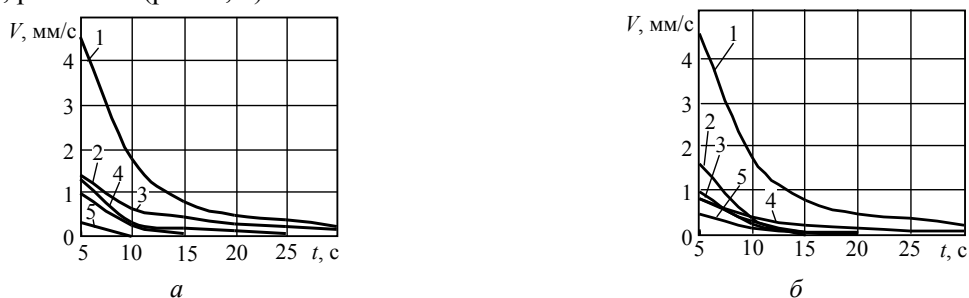


Рис. 2. Зависимость от времени разрушения  $\tau$  скорости и разрушения пен, образованных растворами: а — индивидуальных ДДСН (1), Твин-21 (2) и их бинарных смесей при мольных соотношениях компонентов ДДСН: Твин-21 — 0,9:0,1 (3); 0,7:0,3 (4); 0,3:0,7 (5); б — индивидуальных ДДСН (1), Твин-61 (2) и их бинарных смесей при мольных соотношениях компонентов ДДСН: Твин-61 — 0,9:0,1 (3); 0,7:0,3 (4); 0,5:0,5 (5); 0,3:0,7 (6); 0,1:0,9 (7)

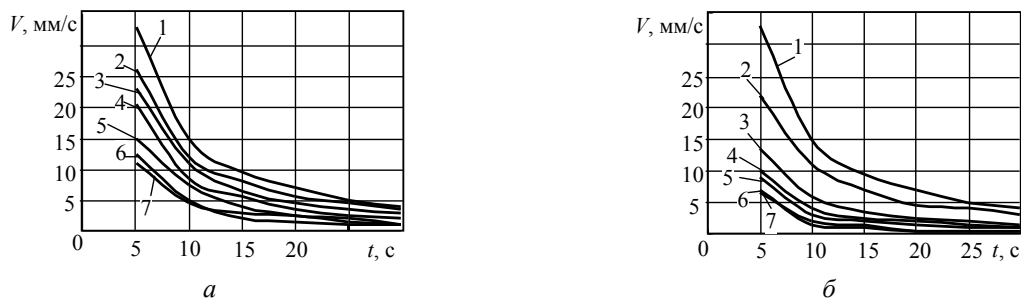


Рис. 3. Зависимость скорости и разрушения пен, образованных растворами: а — индивидуальных ДДСН (1), Твин-20 (2) и их бинарных смесей при мольных соотношениях компонентов ДДСН: Твин-20 — 0,9:0,1 (3); 0,7:0,3 (4); 0,5:0,5 (5); 0,3:0,7 (6); 0,1:0,9 (7); б — индивидуальных ДДСН (1), Твин-40 (2) и их бинарных смесей при мольных соотношениях компонентов ДДСН: Твин-40 — 0,9:0,1 (3); 0,7:0,3 (4); 0,5:0,5 (5); 0,3:0,7 (6); 0,1:0,9 (7) от времени разрушения  $\tau$

Добавление ДДСН к раствору Твина приводит к увеличению скорости разрушения пены во всем диапазоне мольных соотношений компонентов и для всех исследуемых бинарных растворов.

Анализ рассчитанных значений объемного фактора  $R_V$ , коэффициента обводненности  $n$  и кратности пены  $\beta$  (см. таблицу) показывает, что введение ДДСН незначительно изменяет  $R_V$  и  $n$  и несколько увеличивает  $\beta$ . В зависимости от длины углеводородного радикала Твина значения  $R_V$  и  $n$  мало изменяются, однако зависят от числа ОЭ групп в молекуле Твина. Так,  $R_V$  для растворов ДДСН — Твин-21 и ДДСН — Твин-61 меньше, чем для растворов ДДСН — Твин-20, ДДСН — Твин-40, ДДСН — Твин-60 и ДДСН — Твин-80.

Кратность пены  $\beta$ , объемного фактора  $R_V$  и коэффициента обводненности  $n$  бинарных растворов ДДСН — Твин в зависимости от мольной доли  $x$  ДДСН

ДДСН — Твин	$x(\text{ДДСН})$	$\beta$	$R_V$	$n$
Твин-21	0,0	3	1,0	0,04
	0,5	5	1,1	0,08
	0,7	3	1,0	0,03
	0,9	3	1,0	0,04
	1,0	5	2,2	0,54
Твин-61	0,0	4	1,0	0,01
	0,1	5	1,0	0,01
	0,3	3	1,0	0,01
	0,5	3	1,0	0,03
	0,7	5	1,0	0,01
	0,9	3	1,1	0,05
Твин-20	0,0	2	2,0	0,50
	0,1	2	2,7	0,63
	0,3	3	2,2	0,55
	0,5	3	2,7	0,63
	0,7	3	2,7	0,62
	0,9	4	2,3	0,56
Твин-40	0,0	2	1,7	0,40
	0,1	2	1,4	0,30
	0,3	2	1,5	0,31
	0,5	2	1,6	0,37
	0,7	3	1,6	0,36
	0,9	2	1,7	0,43
Твин-60	0,0	2	1,5	0,34
	0,1	2	2,0	0,51
	0,3	2	2,3	0,56
	0,5	3	2,4	0,58
	0,7	3	2,4	0,58
	0,9	4	2,6	0,61
Твин-80	0,0	2	1,7	0,59
	0,1	3	1,7	0,56
	0,3	3	2,1	0,53
	0,5	4	2,1	0,52
	0,7	5	2,0	0,49
	0,9	4	2,0	0,50

Коэффициент обводненности  $n$  пены, образованной растворами ДДСН — Твин-20, ДДСН — Твин-40, ДДСН — Твин-60 и ДДСН — Твин-80 на порядок выше, чем  $n$  пены, образованной растворами ДДСН — Твин-21 и ДДСН — Твин-61, и практически не отличается от  $n$  пены, образованной раствором ДДСН.

Кратность пен растворов, образованных ДДСН, Твинами и их смесями невелика ( $\beta=2\dots 5$ ), что свидетельствует об образовании “мокрых” пен [6], в которых сферические пузырьки газа разделены толстыми прослойками жидкости. Увеличение содержания ДДСН в бинарном растворе приводит к повышению кратности пены, т.е. пена становится более сухой.

В заключение следует отметить, что изложенное позволяет сделать вывод о возможности управления процессом разрушения пены. Это может быть использовано как в технологических процессах, связанных с пенообразованием, так и при флотационной очистке промышленных сточных вод, загрязненных неионогенными и анионными ПАВ.

#### Литература

1. Швердяев О.Н. ПАВ, свойства, технология, применение, экономические проблемы / Швердяев О.Н., Белов П.С., Шнитов А.М. Под ред. д.т.н., проф. П.С. Белова. — М.: Изд-во ВЗПИ, 1992. — 171 с.
2. Грушко Я.М. Вредные органические соединения в промышленных сточных водах. — Л.: Химия, 1982. — 33 с.
3. Стрельцова О.О. Фізико-хімічні основи процесу флотаційного виділення йоногенних поверхнево-активних речовин із водних розчинів та стічних вод. — Одеса: Астропринт, 1997. — 140 с.
4. Когановский А.М. Физико-химические основы извлечения поверхностно-активных веществ из водных растворов и сточных вод / Когановский А.М., Клименко Н.А. — К.: Наук. думка, 1978. — 175 с.
5. Шедловский Л. Обзор методов разделения смесей путем образования пен // Хроматография: Сб. статей — М: Изд-во ин. лит-ры, 1949. — С. 176 — 198.
6. Тихомиров В.К. Пены. Теория и практика их получения и разрушения. — М.: Химия, 1983. — 264 с.
7. Русанов А.И. Поверхностное разделение веществ / Русанов А.И., Левичев С.А. — М.: Химия, 1981. — 184 с.
8. Хаскова Т.Н. Исследование уноса жидкости с пеной в процессах поверхностного концентрирования ПАВ и очистки сточных вод / Хаскова Т.Н., Кругляков П.М. // Коллоидн. журн. — 1989. — Т. 51, № 2. — С. 325 — 332.
9. Кругляков П.М. О взаимосвязи внутреннего разрушения пены и уменьшения ее объема / Кругляков П.М., Кочубей Н.В., Кузнецова Л.Л. // Коллоидн. журн. — 1983. — Т. 45, №5. — С. 893 — 900.
10. Поверхностно-активные вещества: Справ. / Абрамзон А.А., Бочаров В.В., Гаевой Г.М. и др. Под ред. А.А. Абрамзона, Г.М. Гаевого. — Л.: Химия, 1970. — 376 с.
11. Шварц А. Поверхностно-активные вещества (их химия и техническое применение) / Шварц А., Перри Дж. — М.: Инлитиздат, 1953. — 544 с.

Поступила в редакцию 15 марта 2006 г.