

УДК 541.18.537

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Н. ЖУКОВ, Н. А. КИБИРОВА, М. П. СИДОРОВА, Д. А. ФРИДРИХСБЕРГ

ИЗМЕНЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНОЙ ПРОВОДИМОСТИ И ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА В РАСТВОРАХ ПОВЕРХНОСТНОАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ПРИ ПЕРЕХОДЕ ОТ ВОДНОЙ СРЕДЫ К НЕПОЛЯРНОЙ

(Представлено академиком Б. П. Никольским 23 X 1969)

Исследование электрических свойств границы твердого тела с неполярной средой приобретает в настоящее время большое значение в связи с теоретическими проблемами (например, теория устойчивости олеозолей) и важными практическими задачами, в частности, разработкой средств защиты от пожаров и взрывов при транспортировке нефтепродуктов.

Исследования потенциалов и токов, возникающих при течении углеводородов через трубы и фильтры (¹⁻³), привели к следующим основным представлениям о двойном электрическом слое (д.э.с.) в неполярных жидкостях: 1) носителями заряда являются следы полярных компонентов главным образом п.а.в.; 2) удельная электропроводность жидкости χ ($10^{-14} - 10^{-11} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) на много порядков меньше, чем для воды, и время релаксации заряда $\tau = \epsilon / 4\pi\chi$ может быть очень большим (минуты, часы); 3) распределение заряда, как и в водной среде, соответствует закону Пуассона — Больцмана, однако толщина диффузного слоя

$$\delta = 1/\kappa = \sqrt{D\tau} \quad (1)$$

(где D — коэффициент диффузии) является весьма значительной ($10^{-1} - 10^{-1} \text{ см}$).

При заполнении нефтепродуктами резервуаров и транспортных средств (даже хорошо заземленных) в них возникают в связи с большими значениями τ высокие потенциалы, порядка $10^4 - 10^6$ в; основным методом защиты является введение добавок п.а.в., повышающих χ . Поэтому исследование электропроводности таких систем, включающее поверхностную проводимость, представляет интерес для практики и является существенным для дальнейшего развития теории д.э.с. и электрокинетических явлений в неполярных средах, характеризующейся необходимостью введения координаты времени в основные уравнения (^{2, 3}).

В дискуссии (⁴) отмечалось, что отсутствие опубликованных данных по поверхностной проводимости в неполярных средах затрудняет развитие теории устойчивости олеозолей.

Задачей настоящей работы было исследование поверхностной проводимости и ζ -потенциала в системе: кварц — диоксано-водные растворы п.а.в. В этой тройной системе благодаря неограниченной растворимости диоксана в воде, можно осуществить непрерывный переход от полярной к типично неполярной среде (с изменением χ на 10 порядков), что существенно для перспективы построения в дальнейшем единой обобщенной теории д.э.с. Данных по электрокинетическим свойствам диоксано-водных растворов п.а.в. мы в литературе не встретили.

Исследовалась фильтрация растворов дибутилнафталинсульфоната натрия (некаль) и бромиды цетилтриметиламмония (цетаб), в ламинарном режиме через насыпные порошковые диафрагмы из кварца (фракции 20—50 μ), приведенные в равновесие с растворами. Наибольший интерес представляла область малых концентраций (c) воды и п.а.в.

Измерения проводились в стеклянной ячейке; диафрагма формировалась между двумя перфорированными дисковыми платиновыми электродами.

ны, соединенными с электрометром TR-84 М (фирмы «Такеда Рикен»), позволяющим измерять напряжение в пределах 10^{-6} —30 в и токи в диапазоне 10^{-17} — $3 \cdot 10^{-5}$ а. Две другие пары электродов для измерения и контроля сопротивления раствора помещались перед входом и за выходом из диафрагмы. Все соединения ячейки с установкой и изоляционные устройства были выполнены из фторопласта.

ζ -потенциал в большинстве случаев определяли методом тока течения (при $R_g \ll R_d$, где R_g — сопротивление прибора, R_d — диафрагмы).

$$\zeta = 4\pi\eta C_d i_s / \varepsilon P, \quad (2)$$

где C_d — постоянная сопротивления диафрагмы, определяемая в 0,1 N растворе KCl (⁵). Порядок величин i_s / P составлял 10^{-11} а/см рт. ст., погрешность измерений $\approx 4\%$. При $c_{H_2O} \geq 3\%$ измеряли потенциалы течения (при $R_g \gg R_d$) с вычислением по обычной формуле

$$\zeta^0 = 4\pi\eta\chi_v E / \varepsilon P, \quad (3)$$

где ζ^0 — значение, вычисленное без учета поверхностной проводимости. Зависимость i_s и E от P во всех случаях была линейной.

Измерения R_d производились тем же прибором на постоянном токе с миллионными сопротивлениями 10^6 — 10^{12} ом. Погрешность измерений высокой R ($\sim 10^{14}$ ом) не превышала 5%. Поверхностная проводимость (избыточная электропроводимость, обусловленная зарядами д.э.с.), χ_s , вычислялась из R_d и C_d

$$\chi = \chi_v + \chi_s = \frac{C_d}{R_d}; \quad \chi_s = \frac{C_d}{R_d} - \chi_v. \quad (4)$$

Коэффициент эффективности α характеризует отношение проводимости раствора в порах и свободного раствора (⁵)

$$\alpha = (\chi_v + \chi_s) / \chi_v. \quad (5)$$

В изученных системах для определения ζ оказалось необходимым вносить поправку не только на поверхностную проводимость, $\zeta = \zeta^0 \alpha$, но и на перекрытие диффузных слоев. Для этого мы воспользовались, в качестве первого приближения, уравнением Дерягина и Чураева (⁶), выведенным для плоской щели *

$$\zeta^0 = \frac{2\eta\tilde{\zeta}(\theta - \text{th } \theta)}{(\varepsilon\tilde{\zeta}/4\pi)^2(\text{th } \theta + \theta \text{th } \theta - \theta) + 2\eta\chi\theta\alpha} \quad (6)$$

где $\tilde{\zeta}$ — значение с учетом перекрытия слоев, $\theta = \kappa r$, где r — средний радиус пор. При $\theta < 1$ и $3\varepsilon^2\tilde{\zeta}^2 / 4\pi^2\eta\chi\alpha r^2 \ll 1$ **, уравнение (6) сводится к более простой форме:

$$\tilde{\zeta} = \frac{3}{\theta^2} \zeta. \quad (7)$$

Указанные условия соблюдались для большинства изученных систем. При $\theta \gg 1$, $\tilde{\zeta} \rightarrow \zeta = \zeta^0 \alpha$. Значения κ вычислялись по (1), принимая $D = 10^{-6}$ см²·сек⁻¹ для ионов п.а.в. (⁷) и $2 \cdot 10^{-5}$ см²·сек⁻¹ при $c_{\text{п.а.в.}} = 0$.

В табл. 1 представлены основные результаты, полученные для двух типов систем: растворов катион- и анион-активных п.а.в. ($T = 20^\circ \text{C}$, $r = 2,6$ м, $C_d = 6,6$ см⁻¹). Анализ полученных данных позволяет сделать следующие выводы.

1. В неполярных (и слабо полярных) средах учет χ_s и перекрытия диффузных слоев оказывает весьма существенное влияние на величину ζ -потенциала даже для грубодисперсных систем. Значения ζ в диоксано-водных растворах мало изменяются в зависимости от $c_{\text{п.а.в.}}$ в отличие от водной среды (100% H₂O) ***.

2. Для цетаба при $c_{\text{п.а.в.}} > 55$ мкмол/л с ростом $c_{\text{H}_2\text{O}}$ наблюдается двойная инверсия знака ζ , связанная, очевидно, с реориентацией молекул п.а.в. Возможно, что при $c_{\text{H}_2\text{O}} \geq 1\%$ поверхностный избыток воды «растворяет»

* Приводится в наших обозначениях.

** При этих условиях $\text{th } \theta = \theta$ и в уравнении $a\tilde{\zeta}^2 + \tilde{\zeta} + b = 0$, при $4ab \ll 1$, $(-4ab)^{1/2} = 1 - 2ab$ и $\tilde{\zeta} = b$.

*** Для кварца в H₂O $\zeta \approx 70$ мв.

Таблица 1

с.п.а.в. μмол/л	с _{Н₂О} вес. %	-lg χ _v ом ⁻¹ .см ⁻¹	-lg χ _s ом ⁻¹ .см ⁻¹	α	ε	δ, μ	θ = κγ	ξ, мВ	ζ, мВ
0	0,13 0,50 3,0 10,0	13,7 13,5 10,8 7,7	12,6 11,5 8,9 7,9	13 97 43 1,4	2,10 2,20 3,00 5,70	88 74 3,9 0,14	0,03 0,04 0,67 18,5	-1,7 -1,1 -0,5 -1,5	— — -3,1 -1,5
Бромид цетилтриметиламмония (цетаб)									
3 (1 мг/л)	0,3 1,0 3,0 100	13,6 12,9 10,9 5,2	11,9 10,9 8,9 5,2	31 100 64 2,1	2,15 2,35 3,00 80,4	18 9,3 1,1 0,04	0,14 0,28 2,4 75	-0,2 -0,4 -5,3 -24	-30 -15 -5,3 -24
14 (5 мг/л)	0,3 1,0 3,0 100	13,1 12,4 10,2 5,0	11,9 10,7 8,9 5,2	24 122 37 1,8	2,15 2,35 3,00 80,4	15 6,8 0,6 0,03	0,47 0,38 4,2 97	-0,1 -0,5 -5,5 0	-10 -10 -5,5 0
55 (20 мг/л)	0,3 1,0 3,0 100	12,9 12,5 10,7 4,9	11,9 10,8 8,8 5,0	15 47 35 1,8	2,15 2,35 3,00 80,4	10,5 5,5 0,8 0,023	0,25 0,47 3,4 110	+0,4 -0,4 -5,3 +40	+19 -5,4 -5,3 +30
Дибутилнафталинсульфонат натрия (некаль)									
1,5 (0,5 мг/л)	0,3 1,0 100	12,9 12,7 5,5	11,8 10,8 —	16 81 1	2,15 2,35 80,4	10 6,3 0,04	0,26 0,41 58	-0,4 -0,4 -60	-18 -6,6 -60
15 (5 мг/л)	0,3 1,0 10,0 100	12,9 12,7 6,9 5,0	11,8 9,9 — —	15 255 1,0 1	2,15 2,35 5,70 80,4	9,1 6,4 0,02 0,02	0,29 0,40 140 110	-0,5 -0,3 -7,3 -67	-6,1 -5,3 -7,3 -67

Примечания. 1) Вычисление ξ при значениях $\theta < 0,05$ и производилось, поскольку модель плоской щели в этой области едва ли приемлема. 2) Значения диэлектрической проницаемости среды взяты из (9).

Br^- ($\xi < 0$), тогда как при меньших $\text{с}_{\text{H}_2\text{O}}$ — поверхностная вода является «нерастворяющей» (связанной).

3. Во всех изученных системах обнаружены весьма высокие значения α , проходящие через максимум ($\sim 1\%$ H_2O) с ростом $\text{с}_{\text{H}_2\text{O}}$ *. Поверхностная проводимость на 1—2 порядка превышает объемную, что можно объяснить адсорбцией H_2O и п.а.в. в поверхностном слое.

Таким образом, поверхностная проводимость оказывается не поправочным, а главным членом, определяющим электропроводность исследованных систем. Знание и учет поверхностной проводимости приобретает поэтому принципиальное значение для теоретической интерпретации явлений устойчивости и электроповерхностных явлений в неполярных средах.

Ленинградский государственный университет

им. А. А. Жданова

Поступило

16 X 1969

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ A. Klinkenberg, J. Van der Minne, *Electrostatic in Petroleum Industry*, 1958; J. Davis, J. Koszman, *J. Coll. Sci.*, 19 (1964); J. Davis, *Chem. Eng. Sci.*, 19 (1964); J. Gibbings, E. Hignett, *J. Electroanal. Chem.*, 9 (1965); Д. Т. Розжерс, Ц. Е. Шлексер, *Транспорт и хранение нефтепродуктов, нефти и газа*, Тр. V Международн. нефт. конгр., 4, 1961, стр. 331. ² Д. А. Фридрихсберг, К. Б. Щигловский, *Исследования в области поверхностных сил*, «Наука», 1967, стр. 421. ³ А. Н. Жуков, *Вестн. Ленингр. унив.*, № 10, в. 2, 121 (1968). ⁴ D. N. L. McGown, J. D. Parfitt, E. Willis, *J. Coll. Sci.*, 20, 560 (1965). ⁵ О. Н. Григорьев, З. П. Козьмина и др., *Электрокинетические свойства капиллярных систем*, Изд. АН СССР, 1956. ⁶ Б. В. Дерягин, Н. В. Чураев, *Колл. журн.*, № 3 (1966). ⁷ J. Clifford, V. A. Pethica, *J. Phys. Chem.*, 70, 3345 (1966). ⁸ Д. А. Фридрихсберг, Л. Р. Гудкин, *Вестн. Ленингр. унив.*, № 16, 99 (1959). ⁹ Э. М. Диэлектрические измерения, 1967, стр. 52.

* Аналогичная зависимость, но с невысокими значениями α , была найдена для полярных систем (типа ацетон — вода).