

УДК 536.77+532.696.2+541.182.051.3+622.765

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Ф. КОРЕЦКИЙ

**К ЭНЕРГЕТИКЕ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ АКТОВ МОЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ,
СТАБИЛИЗАЦИИ ЭМУЛЬСИЙ ТВЕРДЫМИ ЭМУЛЬГАТОРАМИ
И ПЕННОЙ ФЛОТАЦИИ**

(Представлено академиком А. В. Николаевым 5 VIII 1975)

Также, столь разные, казалось бы, технологические процессы, как моеющее действие, пенная флотация и стабилизация эмульсий твердыми эмульгаторами имеют, однако, одну общую основу — они протекают на трехфазной границе раздела водный раствор — твердое тело — масло (газ), относятся к поверхностным явлениям и контролируются поверхностными силами. Характерной особенностью дисперсных систем, имеющих трехфазный периметр смачивания, является наличие краевого угла смачивания θ (или

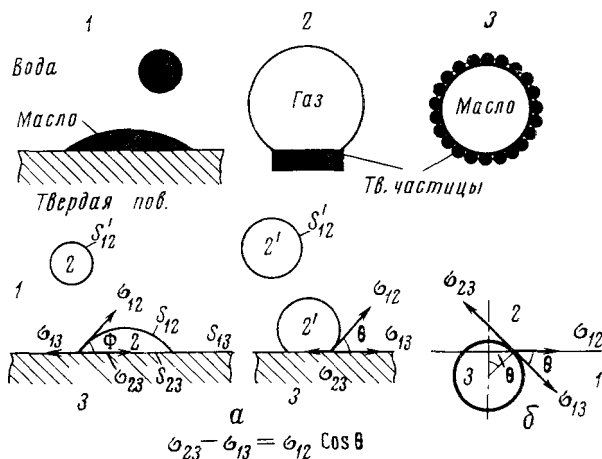


Рис. 1. Модели элементарных актов: 1 – мощного действия, 2 – пенной флотации, 3 – стабилизации эмульсий твердыми эмульгаторами. Схемы действия поверхностных энергий на границе: вода – масло (σ_{12}), вода – твердое тело (σ_{13}), масло – твердое тело (σ_{23}) при отрыве капли (пузырька) с твердой поверхности (а) и твердой частицы с границы раздела вода – масло (б), θ и Φ – краевые углы смачивания, измеряемые в воде и в масле, соответственно. S_{12}' – минимальная поверхность сферической капли (пузырька) в растворе, S_{23} – площадь контакта капли с твердой поверхностью, S_{12} – поверхность сегмента капли, граничащая с водой. 1 – вода, 2 – масло, 2' – газ, 3 – твердая поверхность

Ф, измеряемого в масле), величину которого можно использовать для характеристики действующих сил.

На рис. 1 представлены модели элементарных актов указанных процессов. Все они могут рассматриваться в виде двух простых схем, приведенных в нижней части рисунка, характеризующих равновесное положение малой капли масла (или пузырька газа) на большой плоской твердой поверхности (а) или положение маленькой частицы на плоской границе вода — масло (газ) (б). Равновесие трех межфазных поверхностных энергий в этих схемах определяется известным уравнением Юнга $\sigma_{23} - \sigma_{13} = \sigma_{12} \cos \theta$.

Несмотря на простоту рассматриваемых моделей, многочисленные результаты анализа изменения свободной поверхностной энергии ΔG в процессе прилипания или отрыва пузырьков газа, капель жидкости или твердых частиц из-за различных упрощений сильно различаются между собой (¹⁻⁷) и, как правило, не согласуются с экспериментальными данными. Наиболее общий термодинамический анализ работы смачивания дан в (^{5, 6}). Однако все эти уравнения учитывают только начальное и конечное состояние системы без учета физической картины протекания процесса.

При отрыве капли масла или пузырька газа от слабо смачиваемой твердой поверхности можно наблюдать два характерных явления — постепенное вытягивание капли (ее деформацию) и сокращение периметра смачивания вплоть до полного отрыва капли. Изменение свободной поверхностной энергии системы в процессе отрыва капли масла от твердой поверхности, в соответствии с указанной схемой элементарного акта (*a, б* на рис. 1), можно выразить в виде двучленного уравнения (⁸⁻¹⁰) *

$$\begin{aligned}\Delta G &= S_{23}\sigma_{12}(1 - \cos \theta) + \sigma_{12}(S_{12}' - S_{12} - S_{23}) = \\ &= 4\pi r^2 \sigma_{12} [1 - (2 + 3 \cos \theta - \cos^3 \theta/4)^{1/3}],\end{aligned}\quad (1)$$

где σ_{12} — поверхностное натяжение на границе вода — масло (газ); θ — краевой угол смачивания; S_{12}' — поверхность капли (пузырька) в растворе; S_{12} — внешняя поверхность сегмента капли, находящейся на твердой поверхности; S_{23} — поверхность контакта капли с твердой подложкой. В этом уравнении первый член представляет собой работу адгезии капли A_a в соответствии с уравнением Дюпре, а второй член характеризует работу, связанную с деформацией капли во время ее отрыва от поверхности или в процессе прилипания. Назовем ее условно работой диспергирования A_d . Выражая величины поверхностей S_{12}' , S_{12} и S_{23} через одинаковые параметры (радиус капли r и $\cos \theta$, рассчитанные из условия равенства объемов капли масла в растворе и на твердой поверхности (^{8, 10})), получим выражение работы процесса, удобное для расчетов.

Изменение ΔG по двучленовому уравнению (1) можно анализировать как в виде общепринятого выражения удельной работы процесса смачивания $\Delta W = \Delta G/S_{23}$ (эрг/см²) при отнесении изменения свободной поверхностной энергии к поверхности контакта капли масла с твердой поверхностью S_{23} , так и в виде $\Delta A = \Delta G/S_{12}'$ (эрг/см²), относя ее к минимальной поверхности капли в растворе S_{12}' (⁷). На рис. 2 представлены кривые, характеризующие зависимость $\Delta W/\sigma_{12}$ и $\Delta A/\sigma_{12}$ от краевого угла смачивания, рассчитанные по уравнению (1) при $\sigma_{12} = \text{const}$.

На обеих частях рис. 2 показано, что при отрыве капли одновременно происходят два процесса: преодоление сил адгезии A_a с затратой энергии и самопроизвольное изменение формы деформированной капли при переходе в сферическую, с возвращением части затраченной энергии A_d . Поэтому суммарная работа процесса отрыва капли (или работа смачивания — прилипания) ΔW или ΔA , без дополнительного диспергирования капли или пузырька, получается меньше работы адгезии. Это возможно реализовать только при очень малых краевых углах θ и в отсутствие гистерезиса смачивания.

В реальных моющих системах (при $\theta \gg 90^\circ$) при отрыве капли масла от отмываемой поверхности неизбежно происходит дополнительное диспергирование ее на более мелкие капельки и поэтому общая работа, необходимая для очистки поверхности от масла, становится равной работе адгезии или значительно ее превышает (¹⁰).

Не останавливаясь на более подробном анализе этих кривых, укажем только, что общепринятое выражение работы процесса ΔW , с отнесением

* Этот анализ применим также к элементарному акту отрыва пузырька от твердой поверхности или частицы от границы вода — масло (газ).

ее к площади контакта капли с твердой поверхностью учитывает только изменение работы на 1 см^2 твердой поверхности в районе адгезионного «шва» без учета особенностей изменения поверхности всей капли масла. Более полную информацию об изменениях свободной поверхностной энергии системы в процессах смачивания или отделения жидких капель (или пузырьков) с твердой поверхности дает метод анализа удельной работы процесса $\Delta A = \Delta G/S_{12}'$ на основе двучленного уравнения (1), показанный

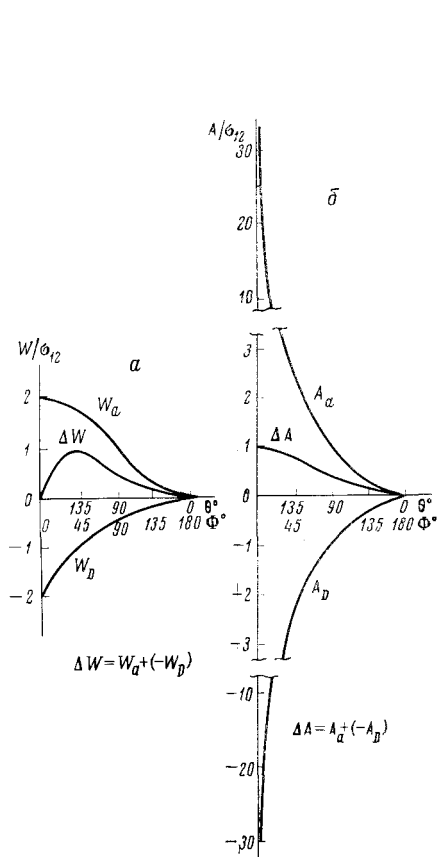


Рис. 2

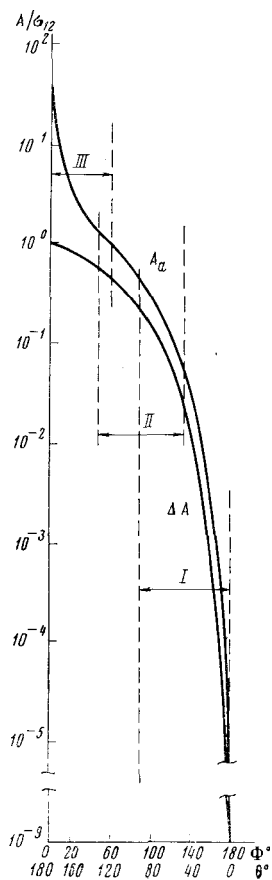


Рис. 3

Рис. 2. Графический анализ двучленного уравнения изменения удельной работы процесса отрыва капли масла (пузырька газа) от твердой поверхности в виде $\Delta W = \Delta G/S_{23}$ (а) и $\Delta A = \Delta G/S_{12}'$ (б) в зависимости от краевого угла смачивания при $\sigma_{12} = \text{const}$. W_a , A_a — работа адгезии, W_d , A_d — работа диспергирования

Рис. 3. Пределы возможного изменения работы адгезии A_a и суммарной работы процесса ΔA отрыва капли масла (пузырька) от твердой поверхности в зависимости от угла смачивания, при $\sigma_{12} = \text{const}$, характерные для элементарных актов пенной флотации I, стабилизирующего действия твердых эмульгаторов II и для моющего действия III

на рис. 2 (б). При этом появляется возможность количественно оценить соотношение работы смачивания и диспергирования в сложном процессе отмывания масла.

Работа адгезии A_a является одним из основных энергетических барьеров, который необходимо преодолевать во всех рассматриваемых элементарных актах. Расчет удельной работы адгезии в зависимости от θ по уравнению (1), приведенный на рис. 3 в полулогарифмическом масштабе, показывает, что величина A_a для капли масла изменяется примерно на

10 порядков (1) от $6 \cdot 10^{-9} \cdot \sigma_{12}$ до $32 \cdot \sigma_{12}$ эрг/см² при изменении краевого угла смачивания θ от 1 до 179°, что практически охватывает большую часть известных взаимодействий от дисперсионных сил Ван-дер-Ваальса порядка 1 ккал/моль или, согласно (11), около 20 эрг/см² до связей, обусловленных специфической адсорбцией ПАВ, порядка 20–60 ккал/моль или 1000–2000 эрг/см².

Зная характерные области краевых углов смачивания θ или Φ по рис. 3 можно установить пределы изменения величины удельной работы адгезии, характерные для каждого из рассматриваемых элементарных актов. Например, для флотации возможно изменение углов смачивания θ от 0 до 90°. Из этого следует, что работа закрепления пузырька на твердой частице может изменяться от $6 \cdot 10^{-9} \sigma_{12}$ до $0,4 \sigma_{12}$ эрг/см². Причем наиболее резкое изменение работы адгезии будет происходить при возрастании θ от весьма малых углов, например, от 1 до 30°. В обычных условиях флотации, например при $\theta=60^\circ$ и $\sigma_{12}=70$ эрг/см², работу закрепления пузырька на частице можно оценить в среднем величиной порядка 7 эрг/см².

Для действия твердых эмульгаторов характерны краевые углы смачивания $\theta=40-85^\circ$ (для эмульсии М/В) и $\theta=105-140^\circ$ (для эмульсии В/М (12)).

В этих пределах изменения краевых углов возможно возрастание работы адгезии масла к частицам от $3 \cdot 10^{-2} \sigma_{12}$ до $1,6 \sigma_{12}$ эрг/см². Однако с учетом сильного понижения σ_{12} , происходящего под влиянием добавок ПАВ-гидрофобизатора, средняя величина работы адгезии масла к частицам для прямых эмульсий будет порядка 10 эрг/см², а для обратных ниже 7 эрг/см², как это было определено экспериментально (13).

Для моющего действия характерна высокая адгезия масла к отмываемой поверхности, поэтому углы смачивания маслом обычно малы $\Phi=1-60^\circ$ (или водой $\theta=179-120^\circ$). Например, при $\sigma_{12}=50$ эрг/см² и $\Phi=1^\circ$ работа адгезии масла может достигать 1600 эрг/см². В этом случае отрыв масла можно осуществить только путем диспергирования его на отмываемой поверхности. Уменьшение работы адгезии масла при его отмывании можно также осуществить как за счет резкого уменьшения межфазного натяжения σ_{12} , при увеличении концентрации ПАВ-эмульгатора в рецептуре моющего средства, так и за счет введения в рецептуру смачивающих агентов для снижения θ .

Таким образом, двучленное уравнение (1), при отнесении работы всего процесса к единице поверхности капли (пузырька), позволяет производить теоретический анализ энергетики элементарных актов любых процессов, имеющих трехфазную границу раздела с краевыми углами смачивания от 0 до 180°, с учетом относительной доли работы адгезии A_a , смачивания ΔA и диспергирования A_d .

Институт неорганической химии
Сибирского отделения Академии наук СССР
Новосибирск

Поступило
28 VII 1975

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. М. Годен, Флотация, М., Госгортехиздат, 1959.
- ² В. И. Классен, В. А. Мокроусов, Введение в теорию флотации, М., ГНТИ. 1959.
- ³ В. В. Кизеваальтер, в сб.: Тр. II научно-технической сессии ин-та Механообр. М., Металлургиздат, 1952, стр. 206.
- ⁴ W. Kling, H. Lange, Koll.-Zs., B. 142, 1 (1955).
- ⁵ Ю. Я. Голгер, А. И. Русанов, В. И. Классен, ДАН, т. 179, 617 (1968).
- ⁶ А. И. Русанов, Ю. Я. Голгер, Колл. журн., т. 32, 616 (1970).
- ⁷ I. L. Moilliet, J. Coll. Int. Sci., v. 32, 165 (1970).
- ⁸ А. Ф. Корецкий, В. А. Колосанова и др., Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук, № 4, в. 2, 32 (1972).
- ⁹ A. F. Koretzkiy, A. W. Smirnowa, Berichte vom. VI Intern. Kongreß für grenzflächenaktive Stoffe Zurich, 1972, München, 1973, S. 147.
- ¹⁰ А. Ф. Корецкий, Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук, № 4, в. 6, 28 (1974).
- ¹¹ Б. В. Дерягин, Н. А. Кротова, Адгезия, М., Изд-во АН СССР, 1949.
- ¹² А. Ф. Корецкий, Канд. дисс., М., ИФХ АН СССР, 1960.
- ¹³ П. М. Кругляков, Г. М. Глаголева и др., Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук, № 9, в. 4, 23 (1972).