

Закономерности концентрирования и разделения поверхностно-активных веществ в пене

Т.Н.Хаскова, П.М.Кругляков

Пензенский государственный архитектурно-строительный институт
440028 Пенза, ул. Титова, 28, факс (841) 262–0410

Дан обзор теоретических и экспериментальных исследований, посвященных закономерностям пенного адсорбционного концентрирования и разделения веществ, находящихся в жидкой фазе в молекулярной, ионной и мицеллярной формах. Анализируются основные характеристики пенного концентрирования и разделения, их аналитическая зависимость от структурных параметров пены и взаимосвязь друг с другом. Получены количественные зависимости для характеристик пенной сепарации с учетом влияния разрушения пены. Анализируются зависимость коэффициента концентрирования от кратности и дисперсности пены, а также от величины капиллярного давления в полиэдрических (сухих) пенах, полученных из растворов индивидуальных поверхностно-активных веществ (ПАВ) и их смесей, и причины концентрационных ограничений (верхняя и нижняя границы) метода пенного концентрирования. Рассмотрены примеры частичного разделения ПАВ в пене и пенной хроматографии. Приведены краткие сведения о смещении равновесия и ускорении химических реакций в пене.

Библиография — 77 ссылок.

Оглавление

I. Введение	251
II. Особенности адсорбционного концентрирования поверхностно-активных веществ в высокократной полиэдрической пене и методы определения ее структурных параметров	252
III. Характеристики эффективности концентрирования, разделения и очистки растворов поверхностно-активных веществ	254
IV. Экспериментальные исследования концентрирования индивидуальных поверхностно-активных веществ и смесей	258
V. Разделение компонентов смеси поверхностно-активных веществ в пене	261
VI. Заключение	263

I. Введение

Поверхностное разделение и концентрирование веществ объединяет группу родственных процессов, базирующихся на закономерностях адсорбции и смачивания. Среди этих процессов наиболее старым и известным является пенная флотация. Существует несколько методов обогащения полезных ископаемых, в основе которых лежит флотация. В одном из них газом диспергируют в водной суспензии смеси твердых частиц различной природы и степени дисперсности, при этом гидрофобные частицы прилипают к всплывающим пузырькам, а гидрофильные остаются в объемной фазе. В другом разделяемая суспензия подается на пену. В работе¹ такая флотация названа пенной сепарацией. В процессе масляной флотации вместо пузырьков газа используют капельки эмульсии, к которым прилипают частицы руды. При пленочной флотации измельченная руда высыпается на непрерывно движущуюся поверхность воды: хорошо смачи-

ваемые частицы тонут, а плохо смачиваемые остаются на поверхности и далее собираются с помощью специальных устройств. Подобный принцип флотации, но с другими свойствами собирателей используется также для выделения капель органической фазы из разбавленных эмульсий, в частности, для очистки сточных вод от масляных загрязнений.

В последние два десятилетия появилось большое число работ (см., например,^{2–6}), посвященных исследованию нехроматографических методов поверхностного разделения растворенных веществ (молекул и ионов) и высокодисперсных частиц (коллоидов и других малых частиц), к которым неприменимы закономерности обычной флотации. К таким методам можно отнести выделение ионов, ПАВ, белков, красителей и других органических соединений, коллоидных частиц и микроорганизмов. Поверхностно-активные вещества могут быть извлечены из раствора или разделены (если это смесь ПАВ) в результате различной адсорбции компонентов; для извлечения инактивных веществ (в частности, ионов) необходимо использовать реагенты-собиратели, увеличивающие способность частиц концентрироваться на поверхности. Чаще всего собирателями являются дифильные соединения. Механизм действия таких соединений различен и зависит от вида извлекаемых частиц (ион, белок, коллоидная частица). Так, типичным собирателем при флотации ионов и молекул является ионогенное ПАВ с большой поверхностной активностью. Вследствие ионного обмена собиратель притягивает к поверхности извлекаемое вещество (коллиганд) и образует с ним нерастворимое поверхностно-активное сое-

Т.Н.Хаскова. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник кафедры химии Пензенского государственного архитектурно-строительного института. Область научных интересов: пены и поверхностное разделение поверхностно-активных веществ.

П.М.Кругляков. Доктор химических наук, профессор, заведующий той же кафедрой. Область научных интересов: пены, эмульсии, тонкие жидкие пленки, поверхностно-активные вещества.

Дата поступления 25 апреля 1994 г.

динение (например, ионы железа могут замещать ионы натрия в составе анионного ПАВ). Чаще всего такая ионообменная реакция протекает в объеме раствора, в этом случае собиратель является осадителем, участвующим в образовании гидрофобизированного малорастворимого соединения (сублат) в объеме дисперсионной среды.

Процессы поверхностного разделения растворенных веществ и частиц коллоидной степени дисперсности классифицируют по различным признакам:^{2–5} по выделяемым объектам (ионы электролитов, ПАВ, органические вещества с большой молекулярной массой, коллоидные частицы, микроорганизмы и т.д.);⁴ по типу частиц, в составе которых концентрируется коллигенд; по агрегатному состоянию фазы, в которой собираются флотируемые частицы; по виду взаимодействия («связывания») собирателя с извлекаемым веществом и по другим признакам.

Методы поверхностного разделения в разных работах называют по-разному: в случае извлечения ПАВ — адсорбционной флотацией,² пенной флотацией,³ пенным фракционированием, пенной сепарацией или адсорбционным концентрированием;⁵ а в случае извлечения ионов — ионной флотацией,² пенной флотацией гидрофобных осадков и т.д.

Все эти методы имеют много общих черт, но в то же время заметно различаются. Так, в пенной флотации макроскопических частиц (суспензий) процесс разделения регулируется смачиванием и адгезией и идет через стадию трехфазного контакта вода — частица — газ, а концентрирование и разделение ПАВ в пене определяются адсорбционной способностью, скоростью диффузии ПАВ и свойствами пены (особенно ее устойчивостью). К общим свойствам следует отнести способность накапливаться на поверхности и сходство аппаратного оформления процессов.

В данном обзоре мы ограничимся анализом только пенного метода концентрирования и разделения веществ, находящихся в растворе в ионной, молекулярной и мицеллярной формах (без образования дисперсий и осадков). Этот метод базируется на закономерностях адсорбции и свойствах устойчивой пены. Адсорбционно-пузырьковое разделение без образования пены, а также флотоэкстракция и ионная флотация с накоплением на поверхности тонкого слоя гидрофобного продукта выходят за рамки данной работы.

В зависимости от назначения пенного разделения мы будем называть его либо адсорбционным пенным концентрированием (отделение растворенных веществ от растворителя), либо пенной сепарацией (при полном или частичном разделении растворенных веществ).

II. Особенности адсорбционного концентрирования поверхностно-активных веществ в высокократной полиэдрической пене и методы определения ее структурных параметров

Концентрирование ПАВ в пене происходит вследствие их адсорбции на пузырьках газа, пропускаемого через слой раствора, и последующего отделения пены от раствора. Такой процесс может быть периодическим или непрерывным. Поверхностное разделение достигается в основном в результате однократного распределения веществ между объемной фазой и поверхностными слоями пенных пузырьков. Превращение газовой дисперсии в пену сопровождается выделением из нее избыточной жидкости (синерезис пены), приближающим состав пенного продукта к составу адсорбционных слоев, изменением формы пузырьков из сферической в полиэдрическую, частичным внутренним разрушением пены (уменьшением поверхности раздела жидкость — газ вследствие коалесценции пузырьков и диффузионного переноса газа из мелких пузырьков в более крупные) и

распределением столба пены в целом. Десорбция ПАВ с исчезающих поверхностей приводит к увеличению концентрации ПАВ внутри каналов Плато–Гиббса и в объемных частях пленок. Синерезис пены приводит к дополнительной адсорбции ПАВ на поверхности пузырьков расположенных ниже, а в случае нескольких ПАВ благодаря многократному повторению актов десорбции–адсорбции — к некоторому перераспределению ПАВ по высоте и увеличению времени жизни пены.

Происходящий в процессе синерезиса пены возврат жидкой фазы, частично обогащенной ПАВ, в последующие порции пены называют внутренней дефлегмацией. Ее вклад в изменение эффективности концентрирования и разделения становится существенным при малых концентрациях ПАВ (ниже критической концентрации мицеллообразования (ККМ)).

Процесс адсорбционного концентрирования обычно проводится в условиях гравитационного выделения жидкости из пены.^{2–4,6} Подробные сведения об аппаратном оформлении таких процессов содержатся в монографиях^{2–4,6}. Авторами работ^{7–10} предложен способ адсорбционного концентрирования ПАВ в условиях ускоренного и более полного осушения пен путем создания перепада давлений в жидкой фазе пены и соответствующего ему в процессе выделения жидкости высокого капиллярного давления в каналах Плато–Гиббса.

Использование полиэдрических пен для процессов адсорбционного концентрирования и разделения повышает эффективность последних. Относительная простота геометрии каналов Плато–Гиббса и пленок (по сравнению с непористой пеной) позволяет получить количественные зависимости различных характеристик адсорбционного концентрирования от структурных параметров пены (кратности, дисперсности, размера каналов).

Ниже приводятся технологические особенности проведения процесса концентрирования и разделения ПАВ в условиях капиллярного осушения пены, а также некоторые характеристики «сухих» пен.

Для получения высокократных сухих пен капиллярным методом пена приводится в соприкосновение с пористой пластинкой, под которой создается пониженное давление P'_0 (см.^{11,12}). Перепад давления

$$\Delta P = P_0 - P'_0,$$

(P_0 — внешнее давление над пеной, чаще атмосферное) не должен превышать капиллярного давления в порах фильтра

$$\Delta P_{rn} = \frac{2\sigma \cos \theta}{r},$$

(σ — поверхностное натяжение раствора; θ — краевой угол смачиваемости материала фильтра; r — радиус пор),[†] в противном случае через поры фильтра будет проходить не только жидкость, но и газ.

Под действием перепада давления в жидкой фазе пены происходит ускоренное вытекание жидкости до тех пор, пока этот перепад не уравнивается капиллярным давлением в пене. Пористые перегородки могут быть изготовлены из керамики, металлокерамики, стекла или представлять собой плотную сетку.

Повышение кратности и капиллярного давления в сухой пене сопровождается одновременным понижением устойчивости пены и увеличением времени достижения равновесного капиллярного давления, соответствующего приложенному перепаду давлений. Поэтому оптимальный перепад давлений, обеспечивающий необходимую кратность и достаточ-

[†] При наличии пор с различными радиусами имеется в виду наибольший радиус.

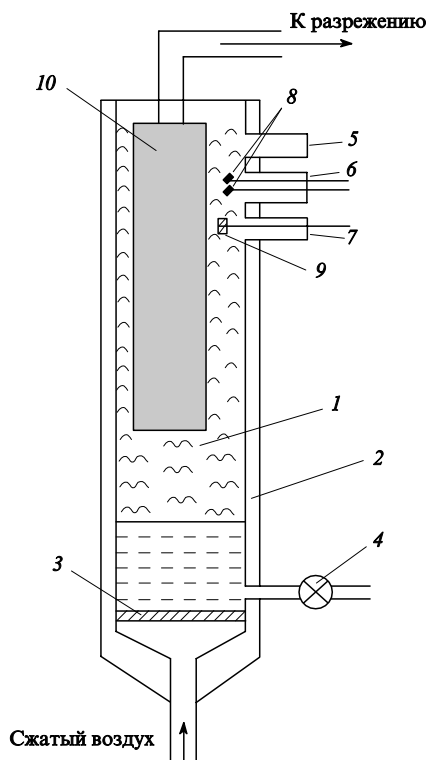


Рис. 1. Схема лабораторной установки для адсорбционного концентрирования в «сухих» пенах.

1 — сепарационная колонка; 2 — термостатируемая рубашка; 3 — съемный стеклянный фильтр; 4 — кран для отбора проб жидкости; 5–7 — отверстия для выхода пены; 8 — платиновые электроды; 9 — микроманометр; 10 — патронный фильтр

ное для технологической обработки время жизни пены, следует подбирать экспериментально.

Схема лабораторной установки, позволяющей вести исследования процесса адсорбционного пенного концентрирования в непрерывном режиме представлена на рис. 1.

Сепарационная колонка (1) представляет собой вертикальный цилиндр, помещенный в термостатирующую рубашку (2), внизу колонки размещается диспергатор газа — съемный стеклянный фильтр (3), позволяющий применять диспергаторы газа различной пористости. В нижней части колонки имеется кран (4) для отбора проб из раствора, подвергающегося сепарации. В верхней части на разных уровнях от зеркала раствора располагаются отверстия (5–7) для выхода пены и размещения в ней электродов (8) и капиллярного микроманометра (9) для измерения давления в каналах Плато–Гиббса. Осушение пены производится с помощью патронного фильтра (10), представляющего собой металлический каркас, закрытый металлической сеткой с размером ячеек 60 мкм. Патрон — цилиндр меньшего диаметра, чем колонка, — занимает 1/3 высоты колонки и расположен выше уровня жидкости на 5–15 см. Внутри патрона создается пониженное давление ($\Delta P = 1.0 \div 2.0$ кПа), не превышающее капиллярного давления пор фильтра (сетки). Под действием перепада давлений жидкость из пены отсасывается внутрь патрона. Жидкость, попадающая в патрон, собирается в стеклянный пробоотборник, что дает возможность определять концентрацию ПАВ в ней и оценивать потери. В дальнейшем эту жидкость мы будем называть «фильтратом».

Следует также отметить, что сухая полиэдрическая пена очень чувствительна к внешним воздействиям, в том числе к скорости ее перемещения и диаметру сосудов и трубок, по которым она движется. Специальные реологические исследова-

ния[†] показали, что даже при движении пены в режиме скольжения (поршневом режиме) происходит ее интенсивное разрушение при кратностях более 300. По этой причине коэффициент концентрирования ПАВ при непрерывном осушении движущейся пены снижается по сравнению с неподвижной пеной в установке периодического действия при одинаковом давлении в каналах Плато–Гиббса.^{7,8}

Значительная часть физико-химических характеристик пенного концентрирования количественно связана с кратностью и дисперсностью пены. Кратность пены (n) характеризует объемное содержание жидкости в пене

$$n = \frac{V_F}{V_{L,F}}, \quad (1)$$

где V_F — объем пены, $V_{L,F}$ — объем жидкости в пене.

Для определения кратности, особенно сухих пен, чаще всего используется кондуктометрический метод^{1,8,9}

$$n = \frac{\kappa_F}{\kappa_L B}, \quad (2)$$

где κ_F и κ_L — удельная электропроводность пены и раствора пенообразователя соответственно; $B = 1.5 \div 3$ — коэффициент, зависящий от распределения жидкости между каналами и пленками.^{13–15} Для полиэдрической пены с чисто каналовым механизмом проводимости, когда жидкость в пленках можно пренебречь, $B = 3$; а для пены с пленочным механизмом проводимости, когда вкладом каналов можно пренебречь, $B = 1.5$ (см.¹⁴).

Анализ экспериментальных данных, проведенный Лемлихом,¹⁴ показал, что при возрастании кратности в интервале от 4 до 200 коэффициент B монотонно увеличивается от 1.5 до 3, причем экспериментальные данные для барботажных пен хорошо аппроксимируются зависимостью

$$B = 3 - 2.5 \left(\frac{\kappa_F}{\kappa_L} \right)^{1/3} + 0.5 \left(\frac{\kappa_F}{\kappa_L} \right). \quad (3)$$

На характеристики пенного концентрирования большое влияние оказывает дисперсность пены.^{2–6} Существует множество способов ее определения: микрофотографирование, оптический метод, метод, основанный на измерении избыточного давления после разрушения пены, и другие (подробнее см.^{5,16,7}).

Для кинетических исследований изменения дисперсности в высокочастотных пенах очень удобным является метод, основанный на одновременном измерении локальной кратности и давления в каналах Плато–Гиббса на одном и том же уровне пены.¹⁸

$$a = (0.46\sqrt{n} - 1.8) \frac{\sigma}{\Delta P_L}, \quad (4)$$

где a — размер ребра полиэдра (здесь и далее додекаэдра); n — кратность пены в данный момент времени τ ; σ — поверхностное натяжение раствора пенообразователя; ΔP_L — избыточное давление, измеренное микроманометром в момент времени τ .

Соотношение (4) получается из совместного решения уравнения, связывающего кратность с размером ребра полиэдрического пузырька, и радиусом кривизны каналов Плато–Гиббса, и зависимости капиллярного давления от поверхностного натяжения раствора и избыточного (пониженного) давления в каналах.⁵ Формула (4) справедлива для монодисперсной пены. Реальная пена является полидисперс-

[†] См., например, П.М.Кругляков, Т.В.Мешкова. *Коллоид. журн.*, **52**, 487 (1990).

ной системой. Количественно дисперсность таких систем можно выразить через средние значения размеров частиц, их поверхность и объем. Найти средние значения этих величин можно, зная функцию распределения пузырьков по размерам. Тогда средний линейный (a_L), средний поверхностный (a_S) и средний объемный (a_V) размеры параметра a будут выражаться соотношениями

$$a_L = \int_0^{\infty} F(a)ada, \quad (5)$$

$$a_S^2 = \int_0^{\infty} F(a)a^2da, \quad (6)$$

$$a_V^3 = \int_0^{\infty} F(a)a^3da, \quad (7)$$

где $F(a)$ — функция распределения пузырьков по размерам.

С учетом уравнений (5)–(7) для объемно-поверхностного усредненного параметра a можно записать¹⁹

$$a_{VS} = \frac{a_V^3}{a_S^2} = (0.46\sqrt{n}f'_a - 1,8) \frac{\sigma}{\Delta P_L}, \quad (8)$$

где

$$f'_a = \frac{a_V^{3/2} a_L^{1/2}}{a_S^2}.$$

Для расчета коэффициента f'_a , учитывающего полидисперсность системы, в качестве функций распределения нами были использованы различные функции, предложенные для пен.⁵ При этом оказалось, что значение параметра a различаются не более чем на 5%. Например, при использовании в качестве функции распределения функции де Фриза,²⁰

$$F(R) = \frac{6\alpha R}{(1 + \alpha R^2)^4}, \quad (9)$$

(α — параметр распределения) или γ -функции

$$F(R) = cR^{\lambda-1}e^{-\lambda R}, \quad (10)$$

(α и λ — параметры распределения, подбирающиеся из условий нормировки

$$\int_0^{\infty} F(R)dR = 1),$$

значения коэффициента f'_a равны 1.15 и 1.14 (при $\alpha = 2$ и 3 соответственно) для γ -функции и 1.16 для функции де Фриза.

При обсуждении экспериментальных данных в последующих разделах везде использовано объемно-поверхностное усреднение параметра a с использованием в качестве функции распределения функции де Фриза.

III. Характеристики эффективности концентрирования, разделения и очистки растворов поверхностно-активных веществ

Процесс пенного разделения ПАВ используется для решения различных задач: концентрирования ПАВ в пене с целью их извлечения или очистки раствора от поверхностно-активных загрязнений; полного или частичного выделения одного из компонентов из раствора или фракционирования ПАВ с целью отделения их друг от друга; смещения химического равновесия в пене по сравнению с исходным раствором, например, с целью повышения степени гидролиза мыла.

Для оценки эффективности процессов пенного разделения используют различные физико-химические характеристики (степень извлечения, коэффициенты концентрирования, коэффициент селективности, унос жидкости и др.).^{2, 21, 22}

Распределение ПАВ между пеной и раствором характеризуют коэффициентом (константой) концентрирования (R^f). Различают малый ($R_{\min}^f$) и большой ($R_{\max}^f$) коэффициенты концентрирования^{2, 4, 5, 26}

$$R_{\min}^f = \frac{c_F}{c_{L,0}}, \quad (11a)$$

$$R_{\max}^f = \frac{c_F}{c_{L,R}}, \quad (11b)$$

где c_F — концентрация ПАВ в пене, включая вещество адсорбционных слоев; $c_{L,0}$ и $c_{L,R}$ концентрация ПАВ в растворе до начала и по окончании процесса. Уравнения, связывающие коэффициент концентрирования с параметрами структуры пены (дисперсностью, кратностью и радиусом кривизны каналов Плато–Гиббса), можно найти из уравнений баланса ПАВ и жидкой фазы и данных о строении пены.

Общее количество ПАВ в пене (G_F) равно

$$G_F = G_L + G_S = V_{L,F}c_{L,F} + \Gamma S, \quad (12)$$

где G_L — количество ПАВ в жидкой фазе пены (каналах и пленках) без учета адсорбционных слоев; G_S — количество ПАВ в адсорбционных слоях; $V_{L,F}$ — объем жидкой фазы пены; $c_{L,F}$ — концентрация ПАВ в жидкой фазе пены; S — общая поверхность раздела фаз в пене; Γ — величина адсорбции.

Суммарная концентрация ПАВ в пене равна

$$c_F = \frac{G_F}{V_{L,F}} = c_{L,F} + \frac{\Gamma S}{V_{L,F}}. \quad (13)$$

С одной стороны, если взять единичный объем пены, содержащий v пузырьков радиусом R , то общая поверхность раздела фаз в этой пене составит $S = v4\pi R^2$, а объем газовых пузырьков

$$V_g = v \frac{4}{3} \pi R^3.$$

С другой стороны, $V_g = 1 - V_{L,F}$, следовательно,

$$v = \frac{3(1 - V_{L,F})}{4\pi R^3}.$$

С учетом числа пузырьков имеем

$$\frac{S}{V_{L,F}} = \frac{3(1 - V_{L,F})}{RV_{L,F}} = \frac{3(n-1)}{R}. \quad (14)$$

Из формулы (11a) с учетом (13) и (14) получим

$$R_{\min}^f = \frac{c_{L,F}}{c_{L,0}} + \frac{3\Gamma(n-1)}{c_{L,0}R}. \quad (15)$$

Рубин и Гадэн,²² предположив, что $c_{L,F} = c_{L,0}$ и объемом жидкости в пене по сравнению с объемом пены можно пренебречь, получили выражение для коэффициента концентрирования:

$$R_{\min}^f = 1 + \frac{k\Gamma n}{Rc_{L,0}}, \quad (15a)$$

где k — геометрический коэффициент формы пузырька (для шаровой пены $k = 3$, для полиэдрической (типа пентагональ-

ного додекаэдра) $k = 3.3$). Однако для шаровой пены величина $V_{L,F}$ является весьма существенной и составляет 48% для простой кубической упаковки и 26% для гексагональной плотной упаковки от общего объема пены; кратность при этих упаковках изменяется от 2.01 до 3.85, что может внести большую погрешность в расчеты численного значения $R_{\min}^f$. В полиэдрической пене объемом жидкости по сравнению с объемом пены можно пренебречь, но для получения $R_{\min}^f(n)$ требуются более детальные сведения о строении пены.

Для полиэдрической монодисперсной пены отношение площади поверхностей раздела к объему жидкости в пене можно выразить через параметры элементарной ячейки пены. Если в качестве последней использовать пентагональный додекаэдр, это отношение составит⁵

$$\frac{S}{V_{L,S}} = \frac{20.7a^2}{6 \cdot 1.725 a^2 h + 10 \cdot 0.16 r^2 a} = \frac{20.7a^2}{10.35 a^2 h + 1.6 r^2 a}, \quad (16)$$

где $20.7a^2$ — площадь поверхности додекаэдра; 6 и 10 — число пленок и каналов, принадлежащих одному полиэдру; $1.725a^2$ — площадь грани (пленки) додекаэдра; h — толщина пленки; $0.16r^2$ — площадь поперечного сечения канала с радиусом кривизны канала r .

С учетом соотношений (13) и (16) из уравнения (11a) можно получить расчетные формулы для коэффициента концентрирования применительно к различному распределению жидкости между каналами и пленками.

Коэффициент концентрирования $R_{\min}^f$ для пленочной модели пены (когда вся жидкость находится в пленках, $10.35 a^2 h \gg 1.16 r^2 a$) равен

$$R_{\min}^f = \frac{c_{L,F}}{c_{L,0}} + \frac{2\Gamma}{hc_{L,0}}. \quad (17)$$

Для каналовой модели пены (когда вся жидкость находится в каналах, $10.35 a^2 h \ll 1.16 r^2 a$), с учетом того, что кратность пены для этой модели есть

$$n = \frac{7.66 a^3}{1.6 a r^2} = 4.8 \frac{a^2}{r^2},$$

коэффициент концентрирования равен

$$R_{\min}^f = \frac{c_{L,F}}{c_{L,0}} + \frac{\Gamma n}{0.37 c_{L,0} a}. \quad (18)$$

Если выразить радиус кривизны канала Плато–Гиббса через капиллярное давление $R = P_\sigma/\sigma$, то уравнение для коэффициента концентрирования примет вид

$$R_{\min}^f = \frac{c_{L,F}}{c_{L,0}} + \frac{\Gamma a}{0.77 c_{L,0}} \left(\frac{P_\sigma}{\sigma} \right)^2. \quad (18a)$$

Из соотношения (18) видно, что при $\Gamma = \text{const}$ и $n = \text{const}$, коэффициент концентрирования определяется дисперсностью пены, а при $\Gamma = \text{const}$ и $a = \text{const}$ — кратностью пены и капиллярным давлением.

Параметр a можно выразить через радиус шара, объем которого эквивалентен объему додекаэдра ($7.66 a^3 = (4/3)\pi R^3$)

$$a = 0.816 R.$$

Подставив эту зависимость в уравнение (18), получим

$$R_{\min}^f = \frac{c_{L,F}}{c_{L,0}} + \frac{\Gamma n}{0.302 c_{L,0} R}. \quad (18b)$$

Полученное выражение аналогично выражению (15a). В случае отсутствия внутреннего разрушения, когда концен-

трация ПАВ в объемных частях пены $c_{L,S}$ равна концентрации его в растворе, из которого ведется извлечение ПАВ, первый член в уравнениях (18) и (18b) равен 1.

При внутреннем разрушении, т.е. в процессе диффузии газа между пузырьками и коалесценции, а также при разрушении столба пены, жидкая фаза обогащается ПАВ, десорбирующимся с поверхности исчезающих пленок. Чем интенсивней процесс разрушения, тем большее количество десорбирующегося вещества будет возвращаться в объем пены. Увеличение концентрации вещества в жидкой фазе пены в процессе разрушения выражается зависимостью²³

$$c_{L,F} = c_{L,0} + \int_{\varepsilon_\tau}^{\varepsilon_0} \Gamma n d\varepsilon, \quad (19)$$

где $c_{L,F}$ — концентрация ПАВ в жидкой фазе пены в данный момент времени; $c_{L,0}$ — начальная концентрация ПАВ в жидкой фазе пены; ε_τ и ε_0 — удельная поверхность пены в момент времени τ и в начальный момент времени соответственно; n — кратность пены, соответствующая данной удельной поверхности в данный момент времени. Таким образом, если бы процесс разрушения происходил при постоянной кратности и постоянной адсорбции, то в объеме пены должно было бы происходить увеличение концентрации вещества ($\Delta c = -\Gamma n \Delta \varepsilon$), точно соответствующее убыли вещества вследствие десорбции из поверхностных слоев.

С учетом уравнения (19) выражение (18) преобразуется к виду

$$R_{\min} = 1 + \left(\int_{\varepsilon_\tau}^{\varepsilon_0} \Gamma n d\varepsilon / c_{L,0} \right) + \frac{\Gamma n_\tau}{0.37 c_{L,0} a_\tau}, \quad (20)$$

где n_τ — кратность пены в момент времени τ ; a_τ — размер ребра полиэдра в момент времени τ ; n — переменная величина кратности, изменяющаяся в процессе концентрирования от $n(\varepsilon_0)$ до $n(\varepsilon_\tau)$.

Для устойчивых пен и при небольших временах проведения процесса концентрирование вследствие внутреннего разрушения не очень велико. Для малоустойчивых пен при больших временах ведения процесса концентрирование, происходящее вследствие внутреннего разрушения и разрушения столба, будет сопоставимо с концентрированием в адсорбционных слоях. Кроме того, если концентрирование ведется с увеличением кратности в процессе гравитационного синерезиса или с использованием метода капиллярного осушения пены, то избыток вещества, накапливающегося в объемных частях пены вследствие ее разрушения, будет удаляться с жидкостью, отсасываемой из пены, что приведет к уменьшению эффективности процессов концентрирования.

Когда концентрирование ведется из смеси ПАВ, избирательность (селективность) процесса пенной сепарации оценивают по коэффициентам избирательности (селективности), которые обычно выражаются через отношение коэффициентов концентрирования i -го (R_i^f) и j -го (R_j^f) компонентов^{2,5}

$$K_{ij} = \frac{R_i^f}{R_j^f}. \quad (21)$$

Следует отметить, что коэффициент селективности, как и коэффициент концентрирования, является относительной величиной, зависящей не только от природы веществ, но и от начальных концентраций ПАВ в растворе.^{3,24–26}

Для оценки эффективности выделения ПАВ в процессе пенной сепарации, особенно в разрушающейся пене, целесообразно ввести параметр γ , характеризующий количество извлекаемого с пеной вещества (G_F) на единицу объема расходуемого газа (V_g)

$$\gamma = \frac{G_F}{V_g}. \quad (22)$$

Если предположить, что в процессе пенного концентрирования адсорбция достигает постоянного равновесного значения, пена не разрушается и весь объем газа остается в пене, то из уравнения (22) с учетом баланса вещества в пене (12) можно получить зависимость

$$\gamma = \frac{c_{L,F} V_{L,F} + \Gamma S}{V_g} = \frac{c_{L,F}}{n-1} + \Gamma \varepsilon \simeq \frac{c_{L,F}}{n} + \Gamma \varepsilon, \quad (23)$$

где $(n-1) \approx n$ для высокочрезмерных пен.

Из уравнения (23) следует, что при постоянной кратности пены эффективность извлечения определяется в основном дисперсностью ее, так как обычно $c_{L,F}/n \ll \Gamma \varepsilon$.

Коэффициент эффективности извлечения связан с коэффициентом концентрирования соотношением

$$\gamma = R_{\min}^f \frac{c_{L,0} V_{L,F}}{V_g} = R_{\min}^f \frac{c_{L,0}}{n}. \quad (24)$$

Таким образом, коэффициент эффективности извлечения при $c_{L,S} = \text{const}$ и $n = \text{const}$ будет тем выше, чем больше $R_{\min}^f$. Из уравнения (24) также видно, что при различной исходной концентрации ПАВ в растворе (при $R = \text{const}$) для достижения одинаковой эффективности извлечения требуется различное количество газа.

С учетом внутреннего разрушения (уравнение (19)) зависимость (23) принимает вид

$$\gamma = \frac{c_{L,0}}{n_\tau} + \left(\int_{\varepsilon_\tau}^{\varepsilon_0} \Gamma n d\varepsilon / n_\tau \right) + \Gamma \varepsilon_\tau, \quad (25)$$

где n — кратность пены в момент времени τ ; ε_τ — удельная поверхность пены в момент времени τ .

Характеристиками пенной сепарации, отражающими унос жидкой фазы с пеной, являются объемный фактор R_V (см.^{21,22}) и коэффициент обводненности β (см.²⁸)

$$R_V = \frac{V_{L,F}}{V_{L,0} - V_{L,F}}, \quad (26a)$$

$$\beta = \frac{V_{L,F}}{V_{L,0}}, \quad (26b)$$

где $V_{L,F}$ — объем жидкости в пенном продукте, $V_{L,0}$ — исходный объем жидкости в начале сепарации.

Эти же параметры можно выразить через кратность пены

$$R_V = \frac{n_0}{n - n_0}, \quad (27a)$$

$$\beta = \frac{n_0}{n}, \quad (27b)$$

где n — кратность пены на выходе из сепарационной колонки, n_0 — кратность пены в предположении, что вся жидкость перешла в пену.

Влияние различных факторов на унос жидкости с пеной изучалось многими авторами.^{21,29–33} В частности, получены эмпирические уравнения, связывающие величину, обратную кратности пены, с вязкостью и плотностью раствора пенообразователя, диаметром пузырьков пены и скоростью ее движения.^{32,33}

В общем случае количественно предсказать унос жидкости с пеной достаточно сложно. Аналитические уравне-

ния, описывающие распределение жидкости по высоте, получены только для гидростатически равновесной пены.^{34–36}

Распределение жидкости по высоте столба движущейся пены можно рассчитать только для простейшего (стационарного) режима.³⁶ Такой расчет возможен лишь для канального варианта пены с неподвижными поверхностями каналов и при скоростях движущейся пены меньших, чем скорость гравитационного синерезиса в шаровой пене V ($V = 1 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$ (см.³⁶)).

Для непрерывно генерируемой пены некоторые результаты распределения жидкости по высоте получены также численными методами на ЭВМ с использованием различных гидродинамических моделей.^{37–41}

Объем увлекаемой с пеной жидкости определяется, с одной стороны, скоростью вовлечения жидкости в пену, пропорциональной скорости продувания газа, с другой — скоростью вытекания этой жидкости из пены (скоростью синерезиса). Так, при малых расходах газа, когда вся избыточная жидкость успевает вытечь из пены, на выходе из пеногенератора должна получаться пена с кратностью, близкой к гидростатически равновесному распределению жидкости по высоте. Наоборот, при больших расходах газа кратность должна понижаться, асимптотически приближаясь к кратности шаровой пены.

В средних областях расхода газа кратность пены на выходе из пеногенератора начинает сильно зависеть не только от скорости барботажной, но и от физико-химических свойств раствора пенообразователя (вязкости, поверхностного натяжения) и структурных параметров пены (дисперсности). Для анализа экспериментальных данных, полученных для этой области, можно воспользоваться уравнением синерезиса в гравитационном поле,⁴² содержащем две эмпирические константы, причем примерное значение одной из них ($V'_{L,0}$) известно

$$\Delta V'_L = V'_{L,0} \frac{\tau}{\tau + V_{L,0}/w_0}, \quad (28)$$

где V'_L — объем жидкости, вытекшей из пены к моменту времени τ , отнесенный к единице площади сечения пены; $V'_{L,0}$ — начальный объем жидкости в пене, отнесенный к единице поверхности; w_0 — начальная объемная скорость синерезиса.

Аналитическая зависимость w_0 от параметров структуры низкократной пены неизвестна. В связи с этим для полуквантитативной оценки влияния структурных параметров пены и свойств раствора пенообразователя можно воспользоваться уравнением для скорости потока для канального варианта однородной полиэдрической пены³⁶

$$\begin{aligned} w_0 &= 3.6 \cdot 10^{-4} \frac{r^4}{\eta R^2} \left[\rho g - \left(\frac{\partial p}{\partial H} \right)_0 \right] = \\ &= 3.3 \cdot 10^{-3} \frac{R^2}{\eta n^2} \left[\rho g - \left(\frac{\partial p}{\partial H} \right)_0 \right], \end{aligned} \quad (29)$$

где $3.6 \cdot 10^{-4}$ и $3.3 \cdot 10^{-3}$ — гидродинамические коэффициенты; R — средний радиус пузырька; η — динамическая вязкость; r — радиус кривизны каналов Плато–Гиббса; ρ — плотность раствора пенообразователя; g — ускорение свободного падения; $(\partial p / \partial H)_0$ — градиент капиллярного давления по высоте столба пены в начале синерезиса.

Установлено,^{29,30} что при малых удельных расходах газа ($< 0.8 \text{ см} \cdot \text{мин}^{-1}$) независимо от вида ПАВ на выходе из пеногенератора получается пена с гидростатически равновесным распределением жидкости по высоте. При больших удельных расходах газа ($> 20 \text{ см} \cdot \text{мин}^{-1}$) из пеногенератора выходит пена с кратностью 10–12; дальнейшего понижения кратности достичь не удалось вследствие очень больших

скоростей синерезиса в низкократных пенах и «срыва» пенообразования при дальнейшем увеличении расхода газа.

При скоростях расхода газа $0.8 < W_g < 20 \text{ см} \cdot \text{мин}^{-1}$ унос жидкости с пеной сильно зависит от скорости синерезиса. Все факторы, уменьшающие скорость синерезиса (уменьшение размеров пузырьков, поверхностного натяжения, увеличение поверхностной и динамической вязкостей, понижение столба пены в колонке (см. формулу (29)), приводили к увеличению уноса жидкости с пеной. Наоборот, все факторы, увеличивающие скорость синерезиса, уменьшали унос жидкости с пеной.

Детализация уравнений (25а)–(26б) и установление взаимосвязи характеристик пенной сепарации со структурными параметрами пены и друг с другом возможны на основе уравнений материального баланса вещества в пене и растворе, в том числе и с учетом разрушения пены.

Материальный баланс вещества в процессе пенной сепарации выражается формулой

$$G_0 = G_F + G_R, \quad (30)$$

где G_0 — количество вещества в исходном растворе; G_F — количество вещества в пене; G_R — количество вещества в растворе после сепарации.

С учетом уравнения (12) баланс вещества можно представить в следующем виде:

$$G_0 = G_L + G_S + G_R. \quad (31)$$

Для общего объема жидкости, участвующей в процессе пенной сепарации, можно записать

$$V_{L,0} = V_{L,F} + V_{L,R}, \quad (32)$$

где $V_{L,0}$ — объем раствора, подвергаемого пенной сепарации; $V_{L,F}$ — объем жидкой фазы в пене; $V_{L,R}$ — остаточный объем раствора после пенной сепарации.

Выразив количество вещества через соответствующие концентрации и объемы, получим

$$c_{L,0}V_{L,0} = c_{L,F}V_{L,F} + \Gamma S + c_{L,R}V_{L,R}, \quad (33)$$

где $c_{L,0}$ — концентрация ПАВ в растворе, подвергаемом сепарации; $c_{L,F}$ — концентрация ПАВ в жидкой фазе пены; $c_{L,R}$ — концентрация ПАВ в растворе после сепарации; S — общая площадь поверхности раздела в пене. Все параметры — усредненные величины за весь период пенной сепарации.

Если в пене нет внутреннего разрушения и разрушения столба пены, то $c_{L,F}$ в процессе сепарации изменяется от $c_{L,0}$ до $c_{L,n}$. Предположив, что удельная поверхность раздела в пене постоянна и концентрация в жидкой фазе пены близка к начальной, уравнение (33) с учетом (31) можно представить в виде:

$$c_{L,0}V_{L,0} = c_{L,0}V_{L,F} + \Gamma S + c_{L,R}(V_{L,0} - V_{L,F}). \quad (34)$$

Учитывая, что $n = V_F/V_{L,F}$, $S/V_F = \varepsilon$ и $c_{L,0} = c_{L,F}$ из уравнений (34) и (26б) получим

$$\frac{\Delta c}{\beta} = \Delta c + \Gamma \varepsilon n. \quad (35)$$

Здесь β — коэффициент обводненности

$$\beta = \frac{\Delta c}{\Delta c + \Gamma \varepsilon n}, \quad (36)$$

где $\Delta c = c_{L,0} - c_{L,n}$, ε и n — удельная поверхность и кратность пены (средние величины за все время ведения процесса).

Величина коэффициента обводненности связана с объемным фактором (R_V) соотношением²⁷

$$R_V = \frac{\beta}{1 - \beta}. \quad (37)$$

Из уравнений (36) и (37) получаем

$$R_V = \frac{\Delta c}{\Gamma \varepsilon n}. \quad (38)$$

Для процесса пенной сепарации с осушением пены под действием перепада давления в каналах Плато–Гиббса уравнения (31), (32) и (34) принимают вид

$$G_0 = G_L + G_S + G_D + G_R, \quad (39)$$

$$V_{L,0} = V_{L,F} + V_{L,D} + V_{L,R}, \quad (40)$$

$$c_{L,0}V_{L,0} = c_{L,F}V_{L,F} + \Gamma S + c_{L,D}V_{L,D} + c_{L,R}V_{L,R} - c_{L,R}V_{L,F} - c_{L,R}V_{L,D}. \quad (41)$$

Индексом D обозначены соответствующие величины в «фильтрате». С учетом того, что $c_{L,D} = c_{L,F}$; $S = V_F \varepsilon$; $n = V_F/V_{L,F}$ и $\beta = V_{L,F}/V_{L,0}$, из уравнения (41) получим

$$\beta_F = \frac{\Delta c_{\max}}{(c_{L,F} - c_{L,R})(1 + \delta) + \Gamma \varepsilon n}, \quad (42)$$

где $\Delta c_{\max} = c_{L,0} - c_{L,R}$; β_F — коэффициент обводненности пены, выходящей из колонки (без учета жидкости, унесенной с «фильтратом»); $\delta = \beta_D/\beta_F$ — константа осушения; $\beta_D = V_{L,D}/V_{L,0}$ — коэффициент уноса жидкости с «фильтратом».

Концентрация вещества в жидкой фазе пены по мере проведения процесса изменяется в интервале $c_{L,R} \leq c_{L,F} \leq c_{L,0}$.

В начальный момент $c_{L,0} = c_{L,F} = c_{L,D}$, а коэффициент обводненности

$$\beta_{F(0)} = \frac{\Delta c_{\max}}{\Delta c_{\max}(1 + \delta) + \Gamma \varepsilon n_0}. \quad (43)$$

В конце процесса $c_{L,F} = c_{L,R}$ и

$$\beta_{F(R)} = \frac{\Delta c_{\max}}{\Gamma \varepsilon n_R}. \quad (44)$$

Суммарный коэффициент обводненности пены (β_Σ) с учетом жидкости, извлекаемой из пены в процессе осушения («фильтрата»), будет выражаться уравнением

$$\beta_\Sigma = \beta_F + \beta_D = \frac{\Delta c_{\max}}{(c_{L,F} - c_{L,R})(1 + \delta) + \Gamma \varepsilon n} (1 + \delta). \quad (45)$$

Для пен, разрушающихся в процессе пенной сепарации, из уравнения (34) с учетом (19) можно получить

$$c_{L,0}V_{L,0} = (c_{L,F} + \int_{\varepsilon'}^{\varepsilon_0} \Gamma n d\varepsilon) V_{L,F} + \Gamma S_\tau + c_{L,R}V_{L,R}, \quad (46)$$

где S_τ — площадь поверхности пузырьков в пене в момент времени τ .

Из уравнения (36) можно получить общее выражение для уноса жидкой фазы с разрушающейся пеной

$$\beta = \frac{\Delta c_{\max}}{\Delta c_{\max} + \int_{\varepsilon'}^{\varepsilon_0} \Gamma n d\varepsilon + \Gamma \varepsilon_{\min} n_\tau}, \quad (47)$$

где $\Delta c = c_{L,0} - c_{L,R}$; $\varepsilon_{\min}$ — удельная поверхность пены на выходе из колонки в момент времени τ .

Если процесс пенного концентрирования проводить с использованием капиллярного осушения, можно получить уравнение, связывающее коэффициент обводненности со структурными параметрами пены.⁴³

Характеристикой полноты извлечения вещества при пенном концентрировании является массовая (α_m) и концентрационная (α_c) степень извлечения

$$\alpha_m = 100 \cdot \frac{G_0 - G_R}{G_0}, \quad (48)$$

$$\alpha_c = 100 \cdot \frac{c_{L,0} - c_{L,R}}{c_{L,0}}. \quad (49)$$

Из уравнений материального баланса вещества в процессе пенной сепарации и зависимости (48) можно получить уравнение, связывающее $R_{\min}^f$ и α

$$\begin{aligned} \alpha &= 100 \cdot \frac{G_0 - G_R}{G_0} = 100 \cdot \frac{G_F}{G_0} = \\ &= 100 \cdot \left(\frac{c_{L,F} V_{L,F} + \Gamma S}{c_{L,0} V_{L,0}} \right) = \\ &= 100 \cdot \left(\frac{c_{L,F}}{c_{L,0}} + \frac{\Gamma S}{c_{L,0} V_{L,F}} \right) \frac{V_{L,F}}{V_{L,0}} = 100 \cdot R_{\min}^f. \end{aligned} \quad (50)$$

Из формулы (50) видно, что из трех характеристик адсорбционного концентрирования только две являются независимыми. Например, одинаковая степень извлечения может быть достигнута при различных коэффициентах концентрирования за счет соответствующего изменения коэффициента обводненности.

Эффективность очистки раствора от примесей характеризуют коэффициентом (фактором) очистки

$$o = \frac{c_{L,0}}{c_{L,R}}. \quad (51)$$

Основываясь на уравнении материального баланса, можно получить выражение для коэффициента очистки, связанное со структурными параметрами пены⁵

$$o = \frac{c_{L,0}}{c_{L,R}} = 1 + \frac{\Gamma S}{c_{L,R} V_{L,R}} = 1 + \frac{2.7 \Gamma n}{c_{L,R} a}. \quad (52)$$

Уравнения (51) и (52) мало пригодны для определения предельных значений коэффициента очистки, так как при малых концентрациях ПАВ устойчивость пены резко снижается и слой пены с адсорбировавшимся продуктом не успевает отделиться от раствора.

По этой причине более точную информацию о коэффициенте очистки дает определение минимальной остаточной концентрации ПАВ, при которой еще образуется устойчивая пена. Минимальная остаточная концентрация близка к концентрации образования черных пятен (c_b) в микроскопических пенных пленках ($c_{L,0} = c_{St} = c_b$), в том случае, если они образуются

$$o_{\max} = \frac{c_{L,0}}{c_b}. \quad (53)$$

Некоторые исследователи, например авторы работ^{44,45}, придерживаются мнения, что образование устойчивой пены наблюдается только при концентрации ПАВ, соответствующей их предельной адсорбции (Γ_∞). Другие, например авторы статей^{46,47}, отмечают, что устойчивую пену можно получить и при концентрациях ПАВ значительно меньших, чем необходимо для достижения Γ_∞ . В действительности

резкое возрастание времени жизни пены характерно для областей концентраций, соответствующих образованию черных пятен в микроскопических пенных пленках.^{5,48}

Образование черных пятен в термодинамически неравновесных пленках имеет вероятностный характер.^{49,50} Наблюдать их образование экспериментально можно, если время жизни черного пятна больше временной разрешающей способности прибора. Вероятность наблюдения можно рассчитать по экспериментальным данным как отношение числа пленок, в которых наблюдаются черные пятна к общему числу исследованных пленок.

Вероятность W_b наблюдения черных пятен для обычной черной пленки из раствора додецилсульфата натрия реализуется в широкой области концентраций — от $2.5 \cdot 10^{-6}$ до $3.5 \cdot 10^{-6}$ моль $\cdot$ дм⁻³. Она сильно нарастает на начальном участке до концентрации $\sim 10^{-5}$ моль $\cdot$ дм⁻³, при которой заполнение адсорбционного слоя Γ/Γ_∞ составляет 0.4. Но даже при вероятности, равной единице, адсорбционный слой еще не достигает полного насыщения ($\Gamma/\Gamma_\infty = 1$ при $c = (5.0 \pm 0.2) \cdot 10^{-4}$ моль $\cdot$ дм⁻³).

Для тех же ПАВ рост вероятности образования ньютоновских черных пленок находится в узком интервале концентраций ПАВ (от $8 \cdot 10^{-5}$ до $2 \cdot 10^{-4}$ моль $\cdot$ л⁻¹), соответствующем насыщенному адсорбционному слою ($\Gamma/\Gamma_\infty = 1$ при $c = 1.1 \cdot 10$ моль $\cdot$ дм⁻³). Такое различие в зависимостях вероятности наблюдения черных пятен и времени жизни пены от концентрации важно иметь в виду при определении минимальной остаточной концентрации ПАВ.

Необходимым и достаточным условием принципиальной возможности процесса пенной сепарации является условие концентрирования вещества в пене, т.е. должно выполняться условие $R_{\min}^f > 1$.

Из уравнения (18) следует, что условие $R_{\min}^f > 1$ выполнимо в полиэдрической пене тогда, когда $\Gamma n / 0.37 a > c_{L,0}$, так как $c_{L,F} / c_{L,0} \simeq 1$. Это неравенство определяет как верхнюю, так и нижнюю границы пенного концентрирования, за пределами которых концентрирование становится невозможным ($R^f = 1$). Однако причины, из-за которых перестает выполняться это соотношение, различны. Так, верхнюю границу применимости метода пенной сепарации часто связывают с критической концентрацией мицеллообразования^{4,51} вследствие того, что при этой концентрации $\sigma = \text{const}$, а $d\sigma/dc = 0$. Однако адсорбция ПАВ является положительной величиной в области концентраций не слишком превосходящих ККМ, где $\sigma(c) = \text{const}$, о чем свидетельствуют прямые измерения адсорбции в этой области. Расчет по формуле (18) показывает, что для типичных мицеллообразующих ПАВ ($\Gamma = 3 \cdot 10^{-10}$ моль $\cdot$ см⁻², $a = 10^{-2}$ см) $R_{\min}^f > 1$ уже при $n > 40$. Такая кратность может быть достигнута как с использованием метода осушения с помощью пористых пластинок, так и в гравитационном поле при малом расходе газа в сепарационной колонке и большой высоте столба пены. Таким образом, если время жизни пены достаточно для технологической обработки ($\tau = 10 \div 15$ мин), то можно достичь высокой кратности пены и произвести адсорбционное концентрирование вещества при $c_{L,0} > \text{ККМ}$.^{22,52}

IV. Экспериментальные исследования концентрирования индивидуальных поверхностно-активных веществ и смесей

Распределение извлекаемого вещества между жидкостью и пеной, характеризуемое коэффициентами концентрирования, исследовалось в процессах пенной сепарации как в условиях гравитационного,^{2,22,23,43} так и ускоренного синерезиса.^{7,10,43,52,53}

В условиях гравитационного синерезиса $R_{\min}^f$ снижается с уменьшением высоты столба пены в сепарационной колонке (при постоянной удельной скорости подачи газа в сепара-

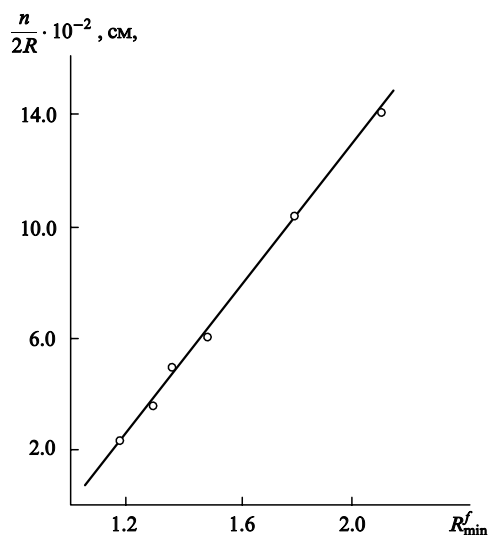


Рис. 2. Зависимость отношения $n/2R$ от коэффициента концентрирования бутилдифенилсульфоната натрия в пене. Начальная концентрация ПАВ в растворе $2.4 \cdot 10^{-3}$ моль $\cdot$ дм $^{-3}$

ционную колонку) и с увеличением скорости продувания при постоянной высоте столба пены.⁴³

Коэффициент концентрирования $R_{\min}^f$ возрастает с уменьшением размера пузырьков только при $n = \text{const}$ (формула (18)). Если при изменении дисперсности одновременно изменяется и кратность (что часто наблюдается в условиях гравитационного синерезиса, так как уменьшение размеров пузырьков пены приводит к уменьшению скорости синерезиса и получению более низкократных пен на выходе из пеногенератора), то с уменьшением размера пузырьков часто наблюдается не увеличение, а уменьшение $R_{\min}^f$ (см.^{4, 43}).

Исследование пенной сепарации бутилдифенилсульфоната натрия в обычной низкократной пене показало,²² что коэффициент концентрирования линейно увеличивается с ростом величины $n/2R$ в соответствии с соотношением (15a) (рис. 2).

В обычных разделительных колонках редко удается достичь кратности выше 100, поэтому коэффициент концентрирования в таких условиях имеет значение порядка десятков, реже сотен единиц.

Более высоких значений коэффициента концентрирования удается достичь в сухих пенах.^{5, 7–10, 52, 53} В работе⁷ изучалось влияние капиллярного давления, кратности и дисперсности на $R_{\min}^f$. Пену получали из растворов додецилбензолсульфата натрия (DDBSNa) и 20-оксипропан-1-ола (NP-20). Коэффициент $R_{\min}^f$ концентрирования увеличивался прямо пропорционально кратности (при $a = \text{const}$) и обратно пропорционально параметру a (при $n = \text{const}$) (рис. 3 a, b).

Интересные результаты получены при изучении концентрирования белков в сухой пене.⁵³ В условиях гравитационного синерезиса пена из белков получается низкократной ($n = 20 \div 30$) с коэффициентом концентрирования 1.5–3; в условиях ускоренного синерезиса под действием высоких перепадов давления кратность пены может достигать 500, а коэффициент концентрирования 50–70 (рис. 4).

Если ПАВ не является хорошим пенообразователем, сконцентрировать его в сухой пене не удастся, поэтому в раствор такого вещества вводится хороший пенообразователь, затем проводят процесс концентрирования полученной смеси. Таким образом были сконцентрированы валериановая кислота, сапонин и α -химотрипсин (в качестве пенообразователей использовались DDBSNa и DDSNa).⁹ При концентрировании из смеси зависимость $R_{\min}^f$ от соотношения компонентов имеет экстремальный характер (рис. 5).

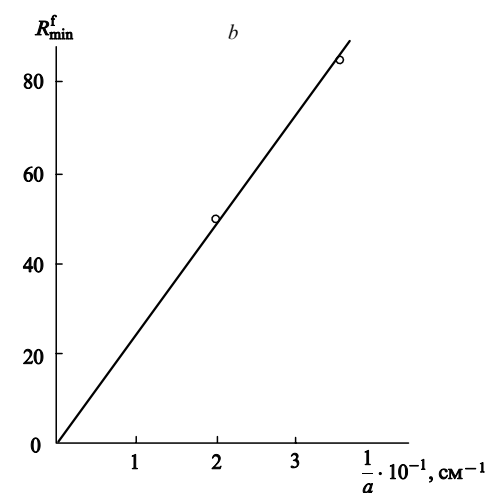
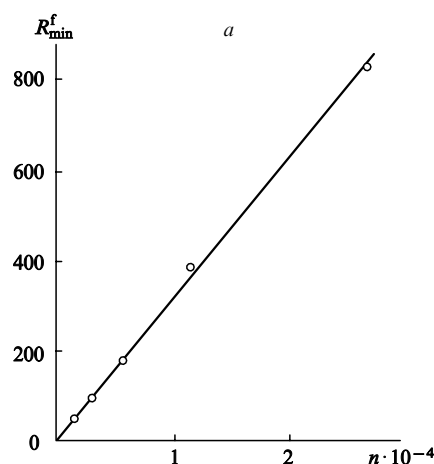


Рис. 3. Зависимость коэффициента концентрирования ПАВ в пене от кратности (a) и дисперсности (b) пены.

a — $a = \text{const}$; b — $n = 1000$

Успешным оказалось использование в производственных условиях концентрирования низкомолекулярного белка-антибиотика низина из культуральной жидкости в высокократной пене, стабилизированной пенообразователем Твин-80 (Tween-80). В отсутствие специального пенообразователя из культуральной жидкости не образуется устойчивой пены. Добавляя Твин-80 можно извлекать низин, однако коэффициент концентрирования в пене в условиях гравитационного синерезиса не превышает 4–5 (см.⁵⁴). Для повышения степени концентрирования необходим многостадийный процесс, включающий разрушение пены и последующее вспенивание. При концентрировании низина в сухой пене (осушение с помощью фильтрующих перегородок) степень концентрирования может быть повышена до $R_{\min}^f = 350$.

Влияние внутреннего разрушения на параметры пенного концентрирования экспериментально исследовалось в работах^{27, 43}. Для пен, полученных из растворов DDBSNa и олеата натрия (NaOL), имеющих разную кинетику разрушения, проводилась количественная оценка влияния внутреннего разрушения на изменение коэффициентов концентрирования и извлечения.^{27, 43} На рис. 6 приведена кинетическая зависимость коэффициента концентрирования и его составляющих для пены, полученной из раствора DDBSNa (см. уравнение (20)). Кривая 1 соответствует изменению R^f в процессе осушения пены при условии, что в ней не происходит разрушения, т.е. при $a_0 = a_t = \text{const}$. Кривая 2 показы-

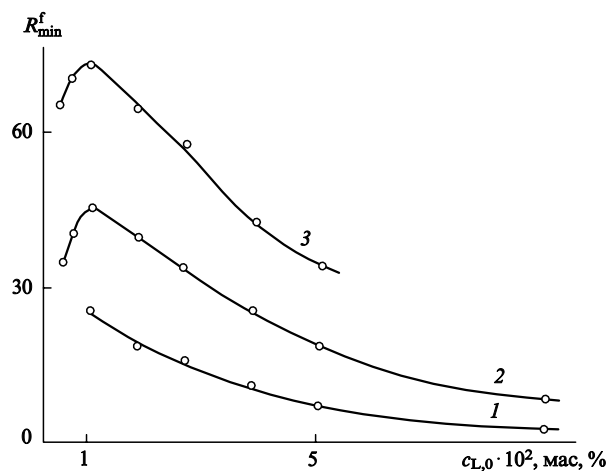


Рис. 4. Зависимость коэффициента концентрирования сывороточного альбумина от его начальной концентрации в пенообразующей системе при различной кратности пены.
 n : 1 — 150, 2 — 300, 3 — 500

ваит изменение R^f с учетом разрушения пены. Кривая 3 отражает накопление вещества в адсорбционных слоях при условии $f = \text{const}$, а кривая 4 соответствует накоплению вещества в жидкой фазе пены вследствие ее внутреннего разрушения. Второй член уравнения (20) рассчитывался методом графического интегрирования на основе зависимости $n = f(\varepsilon)$. Видно, что разрушение пены приводит к уменьшению коэффициента концентрирования.

Аналогичные результаты получены для пены из растворов NaOL, причем влияние разрушения пены на коэффициент концентрирования в этом случае было выражено в еще большей степени. Доля величины

$$\left(\int_{\varepsilon_\tau}^{\varepsilon_0} \Gamma n d\varepsilon \right) \varepsilon / c_{L,0}$$

в пенах из растворов NaOL составляла $\sim 50\%$ от теоретического значения R^f (при концентрировании без разрушения). Еще более сильное влияние оказывает разрушение пены на коэффициент эффективности извлечения: для пены из раство-

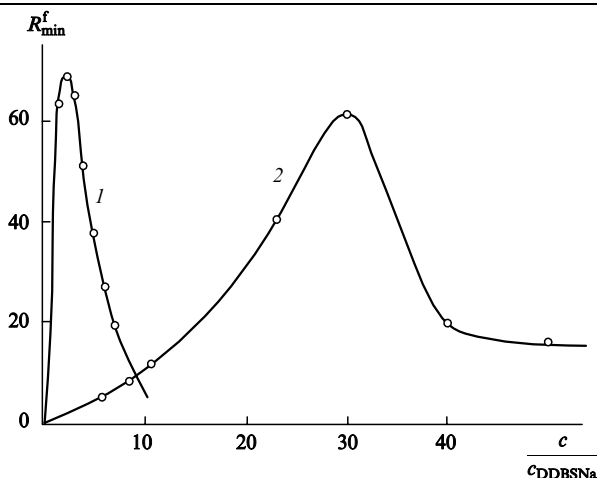


Рис. 5. Зависимость коэффициента концентрирования сапона (1) и валериановой кислоты (2) из смесей с DDDBSNa. Концентрации компонентов в смесях указаны в процентах (1) и в молях на кубический дециметр (2).

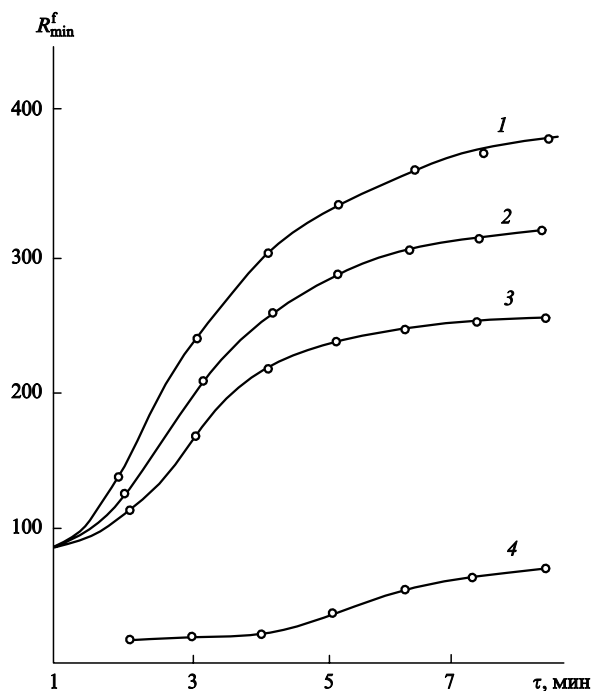


Рис. 6. Зависимость коэффициента концентрирования и его составляющих от времени для пены, полученной из раствора DDDBSNa.

1 — $R_1^f = \Gamma n_\tau / 0.37 c_{L,0} a_0$; 2 — $R_2^f = R_3^f + R_4^f$; 3 — $R_3^f = \Gamma n_\tau / 0.37 c_{L,0} a_\tau$;
 4 — $R_4^f = \left(\int_{\varepsilon_\tau}^{\varepsilon_0} \Gamma n d\varepsilon \right) / c_{L,0}$

ров DDDBSNa он изменяется от $5.4 \cdot 10^{-8}$ (в начале процесса) до $4.7 \cdot 10^{-8}$ моль $\cdot$ см $^{-3}$ (в конце), а для пен из раствора NaOL соответственно от $10.8 \cdot 10^{-8}$ до $3.89 \cdot 10^{-8}$ моль $\cdot$ см $^{-3}$ (см.^{27,43}).

В процессе осушения часть жидкости удаляется из пены и, если происходит интенсивное уменьшение удельной поверхности пены, жидкость сильно обогащается извлекаемым веществом. Для определения потерь вещества с фильтратом можно использовать характеристики

$$\alpha_{D,\tau} = \frac{G_D}{G_{F,\tau}}, \quad (54)$$

$$\alpha_{D,0} = \frac{G_D}{G_{F,0}}, \quad (55)$$

где G_D — количество вещества, выведенного из системы с фильтратом; $G_{F,0}$ — исходное количество вещества в пене; $G_{F,\tau}$ — количество вещества в пене в момент времени τ . Характеристики $\alpha_{D,\tau}$ и $\alpha_{D,0}$ аналогично R_V , R^f и γ можно выражать через структурные параметры пены, адсорбцию и концентрацию ПАВ в растворе.⁴³ Потери при осушении будут незначительны, если $\alpha_{D,0} \ll 1$ и $\alpha_{D,\tau} \ll 1$.

Определение потерь с фильтратом осуществлялось в статических условиях: в отдельной ячейке из определенного объема жидкости получали известный объем пены и затем в этой же ячейке производилось ее осушение за счет повышения давления до $\Delta P = 1.6$ кПа. В пене контролировалось изменение кратности, давления в каналах Плато — Гиббса и дисперсность. В полученном в процессе осушения фильтрате определялась концентрация ПАВ и по формуле (54) находились потери извлекаемого вещества в процессах осушения и разрушения пены.

Для устойчивых пен из растворов DDDBSNa с добавкой 0.01 NaCl и 0.1 моль $\cdot$ дм $^{-3}$ NaCl значение $\alpha_{D,0}$ составляет 0.2 и 0.3 соответственно. Пены, образованные из растворов

олеата натрия, разрушаются в условиях принудительного синерезиса гораздо интенсивнее, и потери с фильтратом в этом случае достигают $\alpha_{D,0} \approx 0.6$. При $\alpha_{D,0} > 0.4 \div 0.5$ для уменьшения потерь извлекаемого в процессе пенной сепарации вещества фильтрат следует возвращать в сепарационную колонку.

В условиях гравитационного синерезиса в процессе сепарации пен с различной устойчивостью также установлено отрицательное влияние разрушения пены на коэффициенты концентрирования и извлечения:^{27,43} в широком диапазоне концентраций извлекаемого ПАВ процесс внутреннего разрушения пен уменьшает эти коэффициенты.

Положительное влияние внутреннего разрушения на коэффициент концентрирования (его увеличение) наблюдается только в случае очень малых значений $c_{L,0}$, лежащих в узком интервале концентраций $c_b < c_{L,0} < c_{G,\infty}$ ($c_{G,\infty}$ соответствует насыщенному адсорбционному слою). Это обусловлено тем, что процесс десорбции в процессе разрушения пены с поверхности пленок повышает концентрацию ПАВ в жидкой фазе пены и, как следствие, адсорбцию до значений, обеспечивающих образование небольшого объема устойчивой пены. Вследствие этого становится возможным отделение пены от исходного раствора с $R^f > 1$.

Положительное влияние внутреннего разрушения на коэффициент концентрирования за счет внутреннего возврата раствора (дефлегмации) экспериментально установлено в процессах пенной сепарации из растворов DDBSNa и лизоцима при $c_b < c_{L,0} < c_{G,\infty}$ (см.^{43,55}).

Исследования по установлению верхней и нижней концентрационных границ применимости метода пенной сепарации проводились в работах^{43, 52, 55}.

Экспериментально установлено, что возможно концентрирование из растворов ПАВ с концентрацией $c_{L,0} = (2-3)KKM$ с $R_{\min}^f = 6 \div 9$ (для пен, полученных из растворов NaOL) и с $R_{\min}^f = 27 \div 30$ (для пен, полученных из растворов DDBSNa).^{43, 52}

Для оценки минимальной остаточной концентрации можно использовать достаточно простой метод, заключающийся в определении концентрации ПАВ, выше которой наблюдается образование устойчивой пены в условиях стационарного режима работы сепарационной колонки (когда высота столба пены при подаче газа остается постоянной).⁵⁵ Пенообразующая способность оценивается по отношению V_F/V_g (где V_F — наибольший объем пены, полученный в сепарационной колонке за время τ при стационарном режиме; V_g — объем газа, подаваемый в колонку за это же время), причем в течение эксперимента $a = \text{const}$ и скорость продувания газа постоянны. Экспериментальные зависимости $V_F/V_g = f(c)$; $\tau = f(c)$; $\Delta N/N = f(c)$ (τ — время жизни пены и пенных пленок; $\Delta N/N$ — вероятность наблюдения черных пленок) носят симбатный характер для всех типов исследованных ПАВ (DDSNa, DDBSNa, лизоцима). Минимальная остаточная концентрация, как правило, равна концентрации, при которой наблюдается возникновение черных пленок с вероятностью выше 50%. Причем, если кривые $V_F/V_g = f(c)$; $\tau = f(c)$; $\Delta N/N = f(c)$ изменяются скачкообразно, то также скачкообразно изменяются и зависимости коэффициента концентрирования. Описанные изменения характерны для систем, в которых при определенной концентрации в микроскопических пленках возникают черные пятна (обычные или ньютоновские черные пленки). Если в системах образуются обычные тонкие пенные пленки (DDSNa и DDBSNa без электролита, лизоцим не в изoeлектрической точке), то невозможно однозначно выделить нижнюю пороговую концентрацию. В таких системах минимальная концентрация устанавливается из конкретных условий ведения процесса (скорость подачи газа, дисперсность, высота пены в колонке и т.п.), и не имеет четко выраженного предела.

V. Разделение компонентов смеси поверхностно-активных веществ в пене

Выше рассматривались результаты концентрирования ПАВ в пене или очистки раствора от ПАВ преимущественно в бинарных системах. При этом ставилась задача не разделения компонентов системы, а повышения коэффициента концентрирования или степени извлечения одного из компонентов с помощью другого.

Частичное или полное разделение двух растворенных компонентов можно осуществить с помощью процесса пенной сепарации. Наиболее просто разделение происходит, когда один из компонентов является поверхностно-инактивным или характеризуется очень малой поверхностной активностью. Так, мыла и различные синтетические ПАВ можно легко отделить (очистить) от электролитов, а белки отделить от аминокислот и т.д.

Разделение ионов чаще всего проводят методами ионной флотации (без образования устойчивой пены) с использованием реакций ионного обмена, образования недиссоциируемых соединений, осаждения, соосаждения и других приемов.^{2-4, 6} Возможность разделения компонентов без использования приемов ионной флотации впервые показана для смесей мыла и красителей. В работах Оствальда с соавт.⁵⁶⁻⁵⁸ продемонстрирована возможность разделения красителей — голубого (трифенилметанового) и ало-красного (азокрасителя новококоцина). При равной концентрации красителя в исходном растворе (0.01%), концентрация в пене для голубого достигала 0.22%, для красного — 0.02%, а в остаточном растворе — 0.003% и 0.01% соответственно. Подобное разделение бромтимолового синего на желтый краситель (в пене) и синий (остаток), а также конгорубина соответственно на винно-красный и фиолетовый было достигнуто в опытах Тиле.⁵⁹ Разделение других красителей рассмотрено в работе Скоморского.⁶⁰

Процессы частичного разделения смесей мыла (олеата и лаурата натрия), солей желчных и жирных кислот, а также смеси сапонина, олеата натрия и желатина, описаны в работах⁶¹⁻⁶³.

Большое число примеров такого частичного разделения, в том числе для белков, полимеров и других веществ приведено в книге Кассиди⁶⁴ и других исследованиях.^{65, 66} Анализ этих работ показывает, что, пожалуй, единственным примером полного отделения одного из компонентов смеси (помимо инактивных электролитов) является очистка додецилсульфата натрия от примеси додецилового спирта, причем такое разделение в обычной пене возможно только при малой концентрации спирта по сравнению с додецилсульфатом натрия.⁶⁴ Термодинамическая теория процессов поверхностного разделения, основанная на разнице составов поверхностного слоя и объемных фаз, изложена в монографии⁴.

Основное соотношение, связывающее молярную долю i -го компонента в системе (N_i) с изменением общего числа молей (m) в процессе поверхностного разделения, может быть представлено в виде

$$\Delta N_i = (N_i^S - N_i) \frac{\Delta m}{m}. \quad (56)$$

Здесь N_i^S — молярная доля i -го компонента в поверхностном слое.

Если известна зависимость N_i^S от состава системы, то уравнение (56) можно проинтегрировать и проследить за изменением состава раствора при пенном разделении в концентрационном пространстве (т.е. проследить за ходом линий поверхностного разделения). Экспериментально основные положения термодинамической теории поверхностного разделения, в частности, ход линий поверхностного разделения, показывающих, как изменяется состав раствора

в процессе пенного разделения, для тройных систем, компоненты которых не вступают в химическое взаимодействие, исследованы в работах ^{4, 67}.

Из теории поверхностного разделения следует, что эффективность разделения определяется в основном значениями коэффициентов селективности компонентов.

На результаты разделения в пене, кроме адсорбционной способности, сильно влияет устойчивость пены, зависящая от природы и концентрации компонентов, так как для достижения адсорбционного равновесия и выделения избыточной жидкости без разрушения столба пены необходимо достаточно большое время (~10–15 мин). Избирательность пенного разделения для двух или трех ПАВ из водных растворов описана во многих работах (см., например, ^{3, 26, 68, 69}). Так, в статье ⁶⁸ исследовали селективность нескольких пар анионных ПАВ, различающихся длиной углеводородного радикала и природой полярной группы. Показано, например, что в молекулярных растворах коэффициент селективности для пары DDBSNa/DDSNa равен 35–50, для пары DDBSNa/ундецилсульфат калия — 180–280. Для мицеллярных растворов коэффициент селективности значительно ниже, так для пар DDBSNa/TDSNa (TDSNa — тетрадецилсульфат натрия) и C₁₅H₃₁COOK/C₁₃H₂₇COOK он составлял 5–8, но в этих парах и само различие в длине цепей было значительно меньшим.

При малых концентрациях ПАВ коэффициент селективности увеличивался в 2.75 раза при добавлении одной метиленовой группы. Введение бензольного кольца в углеводородную цепь эквивалентно введению 3.5–4 метиленовых групп.

Избирательность выделения неорганических ионов в пене ⁶⁹ при адсорбции вместе с ионом цетилпиридиний-хлорида (0.75–1.0 моль·дм^{–3}) увеличивалась в ряду Cl[–] < Br[–] < I[–] < SCN[–]. Адсорбция в этом ряду возрастала от 1.39·10^{–10} до 2.8·10 моль·см^{–2}. Применение возврата (дефлегмации), изменяющее соотношение компонентов, позволяет повысить эффективность разделения, особенно для пары веществ, несильно различающихся по поверхностной активности.³

Авторы работы ⁷⁰, изучавшие разделение в пене смесей DDSNa/DDBSNa и DDSNa/BSNa (BSNa — бензолсульфонат натрия), отмечают, что в широком диапазоне концентраций коэффициенты концентрирования этих ПАВ остаются постоянными независимо от присутствия другого компонента.

Частичное пенное разделение компонентов при движении пузырьков газа через слой раствора ПАВ некоторые исследователи рассматривают как разновидность хроматографии (см., например, ^{4, 64, 66}). При таком способе невозможно добиться полного разделения вследствие однократности акта адсорбции компонентов смеси и малого значения коэффициентов концентрирования в пене, в которой синергизм происходит только под действием силы тяжести.

Эффективность разделения компонентов резко возрастает при использовании сухих пен, получаемых под действием перепада давлений в каналах Плато–Гиббса с помощью пористых пластинок.^{5, 7, 10, 52, 53} Таким способом было проведено полное отделение белков от дезоксирибонуклеиновой кислоты.¹⁰

Возможность хроматографического разделения ПАВ в пене показана в работе ⁷¹. Для реализации такого процесса использовалась пена с регулируемым размером каналов Плато–Гиббса. Раствор разделяемой смеси ПАВ — красителя тимолового синего (5·10 моль·дм^{–3}) и DDBSNa (1.5·10 моль·дм^{–3}) — пропускали через слой пены, полученной из раствора DDSNa с добавкой 0.4 моль·дм^{–3} NaCl. Пена с обеих сторон была ограничена пористыми перегородками, давление с внешней стороны каждой перегородки было неодинаковым и меньше давления с внутренней стороны на величину, не превышающую капиллярного давления пор

перегородки. Раствор смеси подавался через ту перегородку, давление над которой больше. Разделение смеси достигалось в результате многократной избирательной адсорбции компонентов на поверхности пузырьков пены при регулируемой скорости течения раствора под действием перепада давления ($\Delta P = 1.3$ кПа).

В исследуемой смеси DDBSNa и DDSNa менее активны, чем краситель. Вследствие этого через 15 мин DDBSNa появлялся в пробах вытекающего раствора вместе с DDSNa, а через 30 мин вытекающий раствор содержал только DDBSNa. Следы красителя появлялись только через 40 мин, т.е. был реализован метод выделения одного компонента (DDBSNa) с помощью фронтального анализа. Следует отметить, что пенная хроматография, во многом подобная обычной жидкостной хроматографии с твердым адсорбентом, имеет и существенные отличия от нее. Первое заключается в том, что в пенной хроматографии невозможно иметь слои (участки), свободные от ПАВ. Другие особенности связаны с непрерывным уменьшением поверхности адсорбента (пены). Возможности пенной хроматографии пока мало изучены.

Пенную сепарацию можно также использовать для смещения химического равновесия и изменения скорости химических реакций в пене. Если между растворенными веществами возможна обратимая реакция, например реакция гидролиза мыла $\text{NaR} + \text{H}_2\text{O} = \text{NaOH} + \text{HR}$, то равновесие в такой реакции может быть смещено в одном из направлений в зависимости от того, какой из компонентов (NaR или HR) является более активным. Изменение константы такого равновесия в поверхностном слое по сравнению с ее значением в объеме раствора связывают с концентрированием реагентов в поверхностном слое (и соответствующим изменением активности) и с изменением поверхностной энергии.²⁶

Первые количественные эксперименты по смещению равновесия в пене проводились в растворах мыла.²⁶ Было обнаружено, что разрушающаяся пена имеет кислую реакцию, тогда как оставшийся раствор — щелочную, причем поверхностное натяжение этого раствора было в два раза выше, чем в жидкости, полученной из пены.

Особенно сильно гидролиз выражен в разбавленных растворах. При концентрации олеата натрия 0.0002% отношение содержаний кислоты и основания в пене было равно 2.7 и оно мало зависело от природы основания. Подобные результаты получены и для пены из раствора лаурата натрия.²⁶

В работах ^{74, 75} обнаружено каталитическое действие катионных ПАВ (хлоридов четвертичных пиридиниевых оснований) на гидролиз 2,4-динитрохлорбензола и взаимодействие с анилином в пене. Например, константа скорости гидролиза в присутствии четвертичных пиридиниевых оснований возрастала в пене от $1.42 \cdot 10^{-7}$ (без ПАВ) до $2.7 \cdot 10^{-2}$ м³·моль^{–1}·с^{–1} (с ПАВ), что больше, чем при катализе в мицеллах ($8.3 \cdot 10^{-3}$ м³·моль^{–1}·с^{–1}). Подобное ускорение кислородного гидролиза происходит и в присутствии анионных ПАВ.^{76, 77}

Авторы статей ^{74–77} объясняют каталитическое действие в рамках механизма мицеллярного катализа и связывают его с концентрированием реагентов в адсорбционных слоях пены, с локальным изменением pH, с влиянием ориентации молекул реагента в адсорбционных слоях и поверхностного заряда на образование переходного состояния (промежуточного комплекса). Более высокую эффективность пленочного катализа в пене по сравнению с мицеллярным объясняют структурными особенностями поверхностных слоев в пене (типом адсорбционных пленок), облегчающими достижение переходного состояния реакций. Однако специальных исследований, однозначно подтверждающих такие предположения, авторы работ ^{74–77} не проводили.

Влияние строения пены и особенно типа тонких пленок (обычных и ньютоновских черных) на скорость реакций, насколько нам известно, не исследовалось.

VI. Заключение

Процесс осушения пены путем создания перепада давлений в жидкой фазе с использованием пористых пластинок позволяет получать высокие коэффициенты концентрирования для индивидуальных ПАВ и их смесей, из которых хотя бы одно вещество является хорошим пенообразователем, и обеспечивает хроматографическое разделение веществ в пене.

Установление аналитических зависимостей характеристик пенной сепарации от структурных параметров пены и свойств ПАВ позволяет оптимизировать процесс и учитывать влияние разрушения пены на различные характеристики поверхностного концентрирования.

Внутреннее разрушение пены и разрушение столба пены ухудшает характеристики концентрирования. Положительное влияние разрушения пены (внутреннего возврата) и, следовательно, внешнего возврата и многократной сепарации на концентрирование индивидуальных ПАВ проявляется при малых концентрациях ПАВ, близких к концентрации образования черных пятен в микроскопических пенных пленках.

Изучение некоторых реакций в пене показало более сильное каталитическое действие ПАВ в адсорбционных слоях пены по сравнению с каталитической активностью в мицеллах.

Литература

- В.А.Малиновский. *Цвет. металлы*, **8**, 83 (1970)
- А.М.Гольман, Л.М.Аболян. В кн. *Обогащение полезных ископаемых. Т.14. (Сер. Итоги науки и техники)*. Изд-во ВИНТИ, Москва, 1980. С.120
- Adsorptive Bubble Separation Technique*. (Ed. R.Lemlich). Academic Press, New York, 1972
- А.И.Русанов, С.В.Левичев, В.Т.Жаров. *Поверхностное разделение веществ*. Химия, Ленинград, 1981
- П.М.Кругляков, Д.Р.Ексерова. *Пена и пенные пленки*. Химия, Москва, 1990
- Ф.Себба. *Ионная флотация*. Металлургия, Москва, 1965
- П.М.Кругляков, Л.Л.Кузнецова. *Коллоид. журн.*, **40**, 682 (1978)
- Р.М.Krugljakov, L.L.Kuznetsova. *Colloid Polym. Sci.*, **258**, 451 (1980)
- П.М.Кругляков, Н.В.Кочубей. *Коллоид. журн.*, **43**, 766 (1981)
- Zdr.Lalchev, L.Dimitrova, P.Tzvetkova, D.Exerova. *Biotechnol. Bioeng.*, **24**, 2253 (1982)
- А.с. 19398 Болгария; *Изобретения, торговски марки, пром. образцы*, (1), 7 (1975)
- А.с. 19339 Болгария; *Изобретения, торговски марки, пром. образцы*, (2), 337 (1973)
- В.В.Кротов. *Коллоид. журн.*, **46**, 15, (1984)
- R.Lemlich. *J. Colloid. Interface Sci.*, **64**, 107 (1978)
- R.Lemlich. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **24**, 686 (1985)
- В.К.Тихомиров. *Пены. Теория и практика их получения и разрушения*. Химия, Москва, 1983
- C.G.J.Bisperink, A.D.Ronteltap, A.Prins. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **38**, 13 (1992)
- П.М.Кругляков, Л.Л.Кузнецова. *Коллоид. журн.*, **41**, 673 (1979)
- Т.Н.Хаскова, П.М.Кругляков, Н.Э.Пульвер, Н.А.Прошина, Б.В.Левинский, В.Ф.Сафонов. *Пены в технологии горных работ*. Изд-во Иркутского ун-та, Иркутск, 1990
- A.J.de Vries. *Rubber Chem. Technol.*, **31**, 1142 (1958)
- В.В.Пушкарев, Д.И.Трофимов. *Физико-химические особенности очистки сточных вод от ПАВ*. Химия, Москва, 1975
- E.Rubin, E.L.Gaden. *New Chemical Engineering Separation Technique. Ch.5*. (Ed. H.M.Schoen). Interscience, New York, 1962
- П.М.Кругляков, В.Ф.Сафонов, Б.В.Левинский. *Коллоид. журн.*, **44**, 348 (1982)
- R.L.Cardozo, P.Dejonghe. *Nature*, **199**, 687 (1963)
- K.Shinoda, K.Kinoshita. *J. Colloid Sci.*, **18**, 271 (1963)
- J.J.Bikerman. *Foams*. Springer-Verlag, New York, Heidelberg, Berlin, 1973
- Т.Н.Хаскова, П.М.Кругляков. *Коллоид. журн.*, **54**, 152 (1992)
- Л.Д.Скрылев, В.В.Свиридов. *Журн. прикл. химии*, **47**, 102 (1974)
- Т.Н.Хаскова, П.М.Кругляков. *Коллоид. журн.*, **51**, 325 (1989)
- Т.Н.Хаскова, П.М.Кругляков. В кн. *Коллоидно-химические аспекты очистки промышленных сточных вод. (Тез. докл. семинара-совещания)*. Уфим. нефтяной ин-т, Уфа, 1988. С.39
- L.Lauwers, R.Ruyssen. In *Proc. 3-rd Int. Congr. Surface Activity Cologne. V.3*, 1962. P.146
- R.A.Naas, H.F.Johnson. *Ind. Eng. Chem., Fundam.*, **6**, 225 (1967)
- R.A.Leonard, R.Lemlich. *AIChE J.*, **11**, 18 (1965)
- К.Б.Канн. *Коллоид. журн.*, **40**, 1100 (1978)
- В.В.Кротов. *Коллоид. журн.*, **42**, 1089 (1980)
- В.В.Кротов. *Коллоид. журн.*, **46**, 15 (1984)
- D.Desai, R.Kumar. *Chem. Eng. Sci.*, **38**, 1525 (1983)
- D.Desai, R.Kumar. *Chem. Eng. Sci.*, **39**, 1559 (1984)
- G.Narsimhan, E.Ruckenstein. *Langmuir*, **2**, 230 (1986)
- G.Narsimhan, E.Ruckenstein. *Langmuir*, **2**, 498 (1986)
- А.В.Перцов, В.Н.Чернин, Б.Е.Чистяков, Е.Д.Щукин. *Докл. АН СССР*, **238**, 1395 (1978)
- П.М.Кругляков, П.Р.Таубе. *Журн. прикл. химии*, **38**, 1514 (1965)
- Т.Н.Хаскова. Дис. канд. хим. наук, МГУ, Москва, 1992
- А.А.Сквирский, А.А.Абрамзон, В.К.Чернятьева, А.Майофис. *Коллоид. журн.*, **35**, 786 (1973)
- Г.Зонгар, К.Штрэнге. *Коагуляция и устойчивость дисперсных систем*. Химия, Ленинград, 1973
- Е.К.Венстрем, П.А.Ребиндер. *Журн. физ. химии*, **2**, 754 (1931)
- Д.Ексерова, А.Шелудко. *Изв. ин-та физикохимии Бълг. АН*, **4**, 175 (1964)
- D.Exerowa, D.Schumkov. *Tenvide*, **3**, 211 (1966)
- D.Exerowa, A.Nikolov, M.Zacharieva. *J. Colloid Interface Sci.*, **81**, 419 (1981)
- Khr.Khristov, A.Nikolov, M.Zacharieva. *Colloids Surf.*, **11**, 39 (1984)
- С.С.Лукашова, А.И.Киприанов, Ю.Д.Юджевич. *Гидролиз. и лесохим. пром-сть*, **8**, 7 (1987)
- П.М.Кругляков, Н.Г.Вилкова, Т.Н.Хаскова. *Гидролиз. и лесохим. пром-сть*, **3**, 16 (1989)
- Zdr.Lalchev, D.Exerowa. *Biotechnol. Bioeng.*, **23**, 669 (1981)
- М.Н.Силева, Г.И.Буленков, А.М.Гольман, Г.Д.Страхова. В кн. *Флотационные методы извлечения ценных компонентов из растворов и очистки сточных вод*. Недра, Москва, 1973. С.75
- Т.Н.Хаскова, П.М.Кругляков. In *Proc. 10th Int. Symp. on surfactants in solution*. Centre of Petroleum, Caracas (Venezuela), 1994. P.227
- W.Ostwald, A.Siehr. *Kolloid-Z.*, **76**, 33 (1936)
- W.Ostwald, A.Siehr. *Kolloid-Z.*, **79**, 11 (1937)
- W.Ostwald, W.Mischke. *Kolloid-Z.*, **90**, 17 (1940)
- H.Thiele. *Kolloid-Z.*, **118**, 172 (1950)
- R.M.Skomorski. *J. Chem. Educ.*, **4**, 470 (1963)
- R.Dubrisay. *Kolloid-Z.*, **86**, 321 (1939)
- M.Abribat. *C. R. Acad. Sci.*, **209**, 244 (1939); *Chim. anal.*, **39**, 216 (1957)
- F.Schütz. *Trans. Faraday Soc.*, **42**, 137 (1946)
- H.G.Cassidy. *Fundamentals of Chromatography*. Intersci. New York, London, 1957. P.327
- D.Peters. *Kolloid-Z.*, **125**, 157 (1952)
- J.Talmon, E.Rubin. In *Surfactants in solution. V.6*. (Eds K.L.Mittal, P.Bothorel). Plenum Press, New York; London, 1986
- В.Ф.Литвинов, С.А.Левичев, А.И.Русанов. *Коллоид. журн.*, **36**, 1078 (1974)
- K.Shinoda, K.Mashio. *J. Phys. Chem.*, **64**, 54 (1960)
- В.В.Свиридов, Т.Д.Балакина, Е.И.Казанцев, Л.Д.Скрылев. *Журн. физ. химии*, **54**, 2113 (1980)
- L.G.Hargis, L.B.Rogers. *Sep. Sci.*, **4**, 119 (1969)
- А.с. 882548 СССР; *Бюл. изобрет.*, **43**, (1981)
- А.Адамсон. *Физическая химия поверхностей*. Мир, Москва, 1979
- К.Мартинек, А.К.Яцимирский, А.В.Левашов, И.В.Березин. В кн. *Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии*. Мир, Москва, 1980. С.224
- В.В.Свиридов, В.И.Азарова. *Журн. прикл. химии*, **41**, 1097 (1983)
- В.И.Азарова, М.А.Панюкова, В.В.Свиридов. *Журн. орг. химии*, **22**, 1697 (1986)

76. В.В.Свиридов, В.И.Азарова, М.А.Панюкова. *Журн. прикл. химии*, **43**, 360 (1985)

77. В.Ф.Шнер, Н.Н.Артамонова, Т.И.Петрунина, В.Ф.Сергина, Б.В.Салов. *Журн. орг. химии*, **25**, 879 (1989).

REGULARITIES OF SURFACTANTS ACCUMULATION AND SEPARATION IN FOAM

T.N.Khaskova, P.M.Kruglyakov

State Architectural and Building Institute

28, Ul. Titova, 440028 Penza, Russian Federation, Fax +7(841-2)62-0410

In the review the theoretical and experimental studies of the regularities of the foam adsorption accumulation and separation of substances, which are dissolved in a liquid phase in the molecular, or ionic and micellar form are described. The dependencies of the main characteristics of foam accumulation and fractionation on the structural parameters of the foam and their interconnection are analyzed. The quantitative relations for characteristics of the foam separation considering the influence of the foam collapse are obtained. Dependencies of the enrichment ratio on the expansion factor and the dispersity of foams and on the capillary pressure in polyhedral (dry) foams obtained from solutions of the individual surfactants and their mixtures are analyzed. The examples of the partial separation and the foam chromatographic of surfactants and the brief information on the shift of equilibrium and acceleration of chemical reactions in foam are given.

Bibliography — 77 references.

Received 25 April 1994