

УДК 666.971.022.7: 534-143

*Пензенский государственный университет архитектуры и строительства*Россия, 440028, г. Пенза,
ул. Германа Титова, д.28,
тел.: (8412) 48-27-37; факс: (8421) 48-74-77**Вилкова Наталья Георгиевна,**
доктор химических наук, профессор
кафедры «Физика и химия»
E-mail: ngvilkova@mail.ru**Мазурин Николай Николаевич,**
аспирант кафедры «Физика и химия»
E-mail: kol29111992@yandex.ru*Пензенский государственный университет*Россия, 440026, Пенза, ул. Красная, д.40,
тел. (8412) 368209; факс (8412) 368400**Мишина Светлана Ивановна,**
кандидат химических наук, доцент
кафедры «Химия и теория и методика
обучения химии»
E-mail: elancv@mail.ru*Penza State University of Architecture
and Construction*Russia, 440028, Penza, 28, German Titov St.,
tel.: (8412) 48-27-37; fax: (8412) 48-74-77**Vilkova Natalya Georgievna,**
Doctor of Chemical Sciences, Professor of the
department «Physics and Chemistry»
E-mail: ngvilkova@mail.ru**Mazurin Nikolay Nikolaevich,**
Postgraduate student of the department
«Physics and Chemistry»
E-mail: kol29111992@yandex.ru*Penza State University*Russia, 440026, Penza, 40, Krasnaya St.,
tel. (8412) 368209; fax (8412) 368400**Mishina Svetlana Ivanovna,**
Candidate of Chemical Sciences, Associate
Professor of the department «Chemistry and
Theory and Methodology of Teaching
Chemistry»
E-mail: elancv@mail.ru

ПЕНООБРАЗОВАНИЕ В СТОЧНЫХ ВОДАХ: ФОРМИРОВАНИЕ УСТОЙЧИВЫХ ПЕН И МЕТОД ИХ УСКОРЕННОГО РАЗРУШЕНИЯ

Н.Г. Вилкова, С.И. Мишина, Н.Н. Мазурин

Одним из основных физико-химических свойств ПАВ является высокая пенообразующая способность, причём в сравнительно низких концентрациях (0,1-0,5 мг/дм³). Предельно допустимая концентрация (ПДК) ПАВ в воде водоёмов составляет 0,1-0,5 мг/дм³. При этом лимитирующим показателем вредности указанных веществ является их пенообразующая способность. Большая сложность очистки сточных вод от ПАВ различной природы состоит в том, что данные вещества проявляют индивидуальные свойства при взаимодействии с водой, растворёнными веществами и частицами твердой фазы. Изучены устойчивость пен, стабилизированных ПАВ различной химической природы, и особенности их разрушения при достижении критического давления в каналах Плато пены. Показано, что быстрое разрушение пен, стабилизированных неионогенными ПАВ, может быть вызвано: градиентом поверхностного натяжения по длине канала вследствие ускоренного вытекания жидкости из пены под действием приложенного перепада давления; невозможностью быстрой структурной перестройки каналов, узлов и плёнок при больших градиентах натяжения; быстрым разрушением пенных плёнок в зоне максимального давления (вблизи пористой перегородки). Пены, стабилизированные ионогенным ПАВ, могут сохранять устойчивость при достижении максимального капиллярного давления в каналах Плато-Гиббса пены, а причиной их разрушения является диффузионное укрупнение газовых пузырьков до критических размеров. Ускоренное разрушение пен, стабилизированных неионогенными ПАВ, в устройствах, содержащих пористые перегородки, может быть использовано для эффективного их разрушения при нежелательном пенообразовании.

Ключевые слова: пена, сточные воды, пенообразование, капиллярное давление, ускоренное разрушение

FOAMING IN WASTERWATER: FORMATION OF STABLE FOAMS AND METHOD FOR THEIR ACCELERATED DESTRUCTION

N.G. Vilkova, S.I. Mishina, N.N. Mazurin

One of the main physicochemical properties of surfactants is a high foaming ability in relatively low concentrations (0.1-0.5 mg / dm³). The maximum permissible concentration (MPC) of surfactants in waters of reservoirs is 0.1-0.5 mg / dm³. Moreover, the limiting indicator of the harmfulness of these substances is their foaming ability. The great difficulty in treating wastewater from surfactants of various nature is that these substances exhibit individual properties when interacting with water, dissolved substances and solid particles. The paper studies the stability of foams stabilized by surfactants of various chemical nature and the features of their destruction upon reaching critical pressure in the foam Plateau channels. It is shown that the rapid destruction of foams stabilized by nonionic surfactants can be caused by: a gradient of surface tension along the length of the channel due to the accelerated leakage of liquid from the foam under the action of a pressure drop; the impossibility of rapid structural adjustment of channels, nodes and films with large tension gradients; the rapid destruction of foam films in the zone of maximum pressure (near the porous septum). Foams stabilized by ionic surfactants can remain stable when the maximum capillary pressure is reached in the Plateau-Gibbs channels of the foam, and the cause of their destruction is the diffusion enlargement of gas bubbles to critical sizes. The accelerated destruction of foams stabilized by nonionic surfactants in devices containing porous partitions can be used to effectively destroy them in case of undesirable foaming.

Keywords: foam, wastewater, foaming, capillary pressure, accelerated destruction

Известно, что поверхностно-активные вещества (ПАВ) являются группой соединений, которые активно применяют в различных отраслях современного производства. Области использования ПАВ хорошо известны и включают применение в качестве активных компонентов в моющих и чистящих средствах; в косметике: в шампунях, в зубной пасте, лосьонах, тониках и других продуктах; в текстильной промышленности – для снятия статического электричества на волокнах синтетической ткани; в кожевенной – для защиты кожаных изделий от легких повреждений и слипания и т.д. Одним из основных физико-химических свойств ПАВ является высокая пенообразующая способность, причём в сравнительно низких концентрациях (0,1-0,5 мг/дм³). Некоторые нерастворимые ПАВ на поверхности воды образуют нерастворимые пленки, распространяющиеся при достаточной площади растекания в монослой. Попадая в водоёмы, ПАВ активно участвуют в процессах перераспределения и трансформации других загрязняющих веществ (хлорофоса, анилина, тяжелых металлов, канцерогенных веществ, нефтепродуктов), активизируя их токсическое действие. Незначительной концентрации ПАВ (0,05-0,10 мг/дм³) в воде достаточно, чтобы активизировать токсичные вещества.

Многими исследователями отмечается зависимость степени и характера влияния ПАВ на водные системы от химической структуры веществ. Отрицательное влияние оказывают алкиларилсульфонаты, т.е. вещества, имеющие в своей молекуле бензольное кольцо, и некоторые неионогенные вещества. Менее всего токсичны ПАВ на основе полимеров, несколько токсичнее алкилсульфаты и алкилсульфонаты. Соединения, имеющие прямую боковую цепь, более токсичны, чем вещества с сильно разветвлённой углеродной цепью. Предельно допустимая концентрация (ПДК) ПАВ в воде водоёмов составляет 0,1-0,5 мг/дм³. Отметим, что лимитирующим показателем вредности поверхностно-активных веществ является их пенообразующая способность, которая оказывается весьма существенной при повторном использовании очищенных сточных вод в техническом водоснабжении промышленных предприятий. Большая сложность очистки сточных вод от ПАВ различной природы состоит в том, что данные вещества проявляют индивидуальные свойства при взаимодействии с водой, растворёнными веществами и частицами твердой фазы.

Процесс пенообразования в сточных и природных водах будет определяться химической природой веществ, а также их взаимодействием с диспергированными частицами твердой фазы. Исследованию устойчивости пен, формирующихся в системе твердая частица – ПАВ, посвящены проводимые в последнее время исследования [1-5].

В работе [1] показано, что твердые частицы карбоната кальция, сульфата бария и сульфата стронция улучшают термодинамическую стабильность пены. Это связано с распределением полугидрофильных твердых частиц, которые образуют моно- и многослойные цепочки на границах пенной пленки и канала Плато. С другой стороны, твердые частицы оксида железа и сульфата кальция могут дестабилизировать пену в результате их гидратации и быстрого оседания по причине высокой плотности. В работе [2] измерением модуля упругости при сжатии показано, что поверхностно-активные вещества необходимы, чтобы обеспечить адсорбцию частиц на границе раздела вода – газ, но они не влияют на свойства поверхности после того, как частицы адсорбируются. Свойства пен, которые могут сохраняться целыми неделями при комнатной температуре, но могут быстро разрушаться с использованием магнитного поля, рассмотрены в [3]. Эти пены стабилизированы частицами фталата гипромеллозы (НР-55) и содержат покрытые олеиновой кислотой частицы карбонильного железа, встроенные в матрицу НР-55. Изучалось влияние органических жидкостей на устойчивость пен, содержащих различные поверхностно-активные вещества [4-6]. В работе [6] показано, что дестабилизирующее действие масла на пену было более выраженным для алканов с короткой углеродной цепью, причем стабильность пены и объем жидкости в данной дисперсной системе увеличиваются с концентрацией поверхностно-активного вещества.

Проведенный анализ показывает, что формирование устойчивых пен, как и возможность их ускоренного разрушения в результате физико-химических воздействий, представляет собой актуальную задачу.

Цель работы – анализ устойчивости пен, стабилизированных ПАВ различной химической природы, и метода их ускоренного разрушения.

Материалы и методы исследования

Использовали следующие ПАВ: децилсульфат натрия (DSNa) квалификации «чистый»; Тритон X-100 фирмы «Fertak»; кремнийорганические соединения КС-1, БС-3, КЭП-2.

Пены получали пропусканием сжатого воздуха в раствор пенообразователя.

При изучении ускоренного разрушения пен под действием приложенных перепадов давления использовали ячейки с фильтрами различной пористости (ПОР-40, ПОР16), к которым прикладывали пониженный перепад давления; капиллярное давление измеряли капиллярным микроманометром.

Результаты и обсуждение

Известно, что время жизни пены может значительно уменьшаться при увеличении перепада давлений, приложенного к ее жидкой фазе ΔP , и, соответственно, при увеличении расклинивающего давления в пенных пленках. Свойства пен при изменении капиллярного давления в каналах Плато рассматривались впервые в работах П.М.Круглякова, Д.Ексеровой (70-е годы прошлого века).

Причем при определенном перепаде давления, названном критическим ($\Delta P_{кр}$), разрушение пенного слоя может происходить лавинообразно в течение нескольких секунд. В этом случае ускоренное вытекание жидкости по каналам Плато-Гиббса пены приводит к формированию высокочастотных «сухих» пен с объемной долей жидкости $f = 0,001$. Зависимость времени жизни таких дисперсных систем (τ) от перепада давления особенно заметна в пенах, стабилизированных неионогенными ПАВ. В частности, установлено, что в пене из раствора 20-оксипропилированного нонилфенола ($5 \cdot 10^{-4}$ моль/л НР-20+ 0,15 моль/л NaCl) время жизни составляет ≈ 30 мин при $\Delta P = 20$ кПа и уменьшается до 3 мин при $\Delta P = 27-30$ кПа. В грубодисперсной пене ($a_{исх} = 0,3$ см) из раствора 10^{-3} моль/л DDSNa + 0,4 моль/л NaCl τ также уменьшается до 4 мин при увеличении ΔP до 7 кПа. Природа ускоренного разрушения под действием критического давления до сих пор не совсем очевидна.

Исследование влияния больших перепадов давления $\Delta P \gg \rho g H$ (включая область критических перепадов $\Delta P_{кр}$) на кинетику разрушения столба пены, время жизни и кинетику установления капиллярного давления P_{σ} в зависимости от различной дисперсности, высоты столба, типа пенных пленок и пенообразователя с целью выяснения характера разрушения пен из различных пенообразователей (ионогенного ПАВ – додецилсульфата натрия DDSNa, неионогенного ПАВ – Тритона X-100) было проведено нами ранее [7-9]. В частности, показано что общее время жизни пены τ_0 из раствора Тритона X-100 $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л + 0,4 моль/л NaCl складывается из индукционного периода (τ_i), в течение которого капиллярное давление (P_{σ}) растет, а высота столба пены остается практически постоянной, и собственно времени разрушения столба пены τ . С увеличением ΔP период разрушения уменьшается, так что при больших ΔP общее время жизни пены становится равным τ_i . Для пены из раствора Тритона X-100 $\tau_i = \tau = 3$ мин при $\Delta P = 10$ кПа и комнатной температуре. Такая закономерность разрушения наблюдается в пенах из раствора Тритона X-100 и при других высотах столба и дисперсностях.

Увеличение перепада давления в пенах из раствора ионогенного ПАВ – децилсульфата натрия – также приводило к уменьшению τ , однако общее время жизни даже при больших ΔP ($\Delta P = 20$ кПа) составляло около 60 мин.

Исследование зависимости $\tau(\Delta P)$ для пены из раствора Тритон X-100 + 0,4 моль/л NaCl с различной высотой столба при комнатной температуре показало, что время жизни пены составляет 35 мин, 23 мин, 9 мин при высоте слоя соответственно 5 см, 3 см и 1 см, что, очевидно, связано с различным временем установления максимального $P_{\sigma_{max}}$ равновесного капиллярного давления. При перепадах давлений более 8 кПа времена жизни заметно сближаются.

Было установлено, что при перепаде давления (более 10 кПа для пены из раствора Тритона X-100 + 0,4 моль/л NaCl и более 4 кПа, 2 кПа, 5 кПа для пен, стабилизированных кремнийорганическими соединениями КС-1, БС-3 и КЭП-2, рис.1, зависимости 1- 2) время жизни слоя пены не зависит от величины приложенного перепада давления, а столб пены начинает разрушаться лавинообразно в течение нескольких секунд после установления в пене некоторого капиллярного давления P_{σ} .

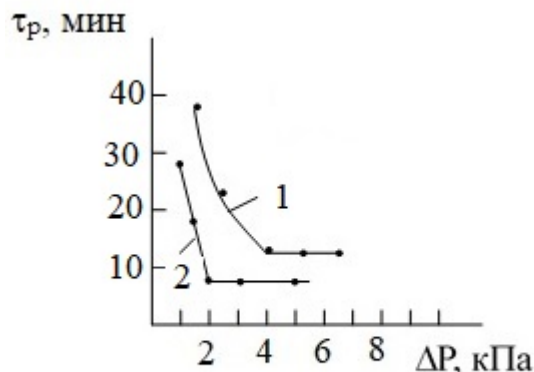


Рис .1. Зависимость $\tau_p(\Delta P)$ для пен из растворов кремнийорганических соединений:
1 – КС-1, $T=298$ К; 2 – БС-3, $T=298$ К

Измерения избыточного капиллярного давления в пене из раствора Тритона X-100 (с различной высотой пенного слоя) проводили на расстоянии 0,1-0,5 см от пористого фильтра. Установлено, что при перепаде давления $\Delta P \leq 7$ кПа в пене устанавливается равновесное капиллярное давление, соответствующее приложенным перепадам. При увеличении ΔP до 10 и 20 кПа максимальное капиллярное давление не достигало указанных значений и составляло 70% и 14% от приложенного.

Уменьшение τ при увеличении приложенных перепадов давления наблюдали и в пенах различной степени дисперсности (рис. 2). Однако при постоянном давлении грубодисперсные пены, полученные на генераторе РО-2, разрушались быстрее, что связано, вероятно, с ускоренным разрушением пенных пленок большей площади.

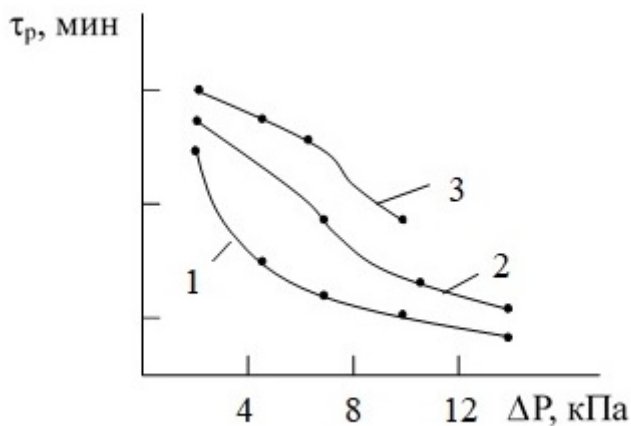


Рис. 2. Зависимость $\tau_p(\Delta P)$ для пен из раствора Тритона X-100 + 0,4 моль/дм³ NaCl ($H=1$ см) для пен с разной дисперсностью:
1 – генератор РО-2; 2 – генератор РО-3; 3 – генератор РО-4

Известно, что пленки из растворов ПАВ обладают способностью «сопротивляться» изменению толщины. Способность пленок увеличивать свое натяжение при растяжении называется упругостью. Известно, что при медленных деформациях поверхностей и высоких концентрациях ПАВ поведение пленок подобно поведению пленок из одного растворителя: изменение поверхностного натяжения мгновенно восстанавливается вследствие диффузии ПАВ из объемной фазы. При этом свойство упругости пленки (равновесной и динамической) состоит в том, что в ответ на внешнее воздействие (локальное растяжение или сжатие) возникает противодействующая сила, которая после снятия возмущения возвращает пленку в исходное состояние (то есть после растяжения пленка вновь утолщается). Вероятно, быстрая деформация, например ускоренное вытекание жидкости из пены, и возникающий градиент поверхностного натяжения по длине канала могут служить причиной быстрого разрыва пленки и разрушения пены в целом. Отметим, что в отдельных опытах методом хроматографического анализа была показана возможность концентрирования додецилсульфата натрия в нижних слоях пены при течении раствора по каналам Плато-Гиббса, что подтверждает причину и возможность возникновения градиента поверхностного натяжения по длине канала Плато.

Как отмечалось, измерения избыточного капиллярного давления в пене из раствора Тритона X-100 (с различной высотой пенного слоя) проводили на расстоянии 0,5–0,1 см от фильтра. При этом разрушение пен из неионогенного ПАВ – Тритона X-100 – и кремнийорганических соединений при установлении критического давления всегда инициировалось интенсивным разрушением пленок вблизи пористой перегородки, т.е. в области максимального P_c . При этом разрушение отдельных элементов пенной структуры являлось причиной ускоренного разрушения столба в целом.

Иной характер разрушения наблюдали в пенах, стабилизированных ионогенными ПАВ. Например, время жизни пены из раствора ионогенного ПАВ – децилсульфата натрия (DSNa) ($7 \cdot 10^{-3}$ моль/л DSNa + 0,1 моль/л NaCl) – было достаточно велико даже при больших перепадах давления и составляло 60 и 108 мин при $\Delta P=20$ и 10 кПа соответственно, как отмечалось ранее. На рис. 3 представлена кинетика установления капиллярного давления в пене из раствора $7 \cdot 10^{-3}$ моль/л DSNa + 0,1 моль/л NaCl. Как видно из рисунка, капиллярное давление достигает максимального значения 6 кПа за 10 мин и далее практически не меняется до полного разрушения пенного слоя (плато

на кривой $P_c(\tau)$). Уменьшение высоты пены происходило в результате ее постепенного (послойного) разрушения, которое наблюдали при неизменном капиллярном давлении в каналах Плато, и было обусловлено достижением «критического» размера пузырьков, при котором наблюдали полное разрушение пенного слоя.

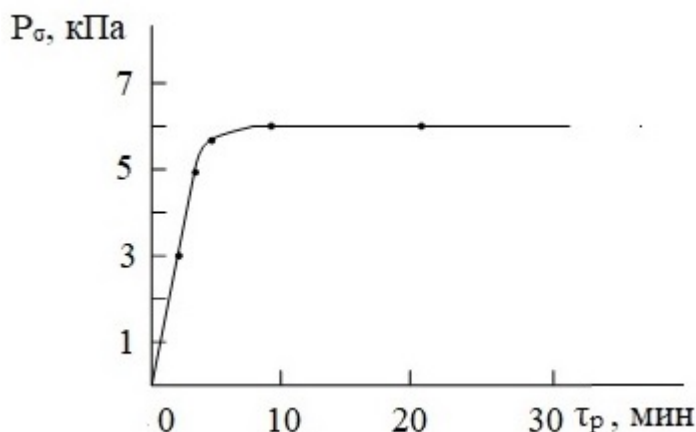


Рис. 3. Кинетика установления капиллярного давления в пене из раствора $7 \cdot 10^{-3}$ моль/л DSNa + 0,1 моль/л NaCl, $\Delta P = 20$ кПа, $T = 297$ К (микроманометр расположен на расстоянии 0,5 см от фильтра)

Таким образом, при исследовании устойчивости пен под действием больших перепадов давления установлено, что пены из растворов Тритона X-100 и кремнийорганических соединений при некотором критическом давлении могут лавинообразно разрушаться в течение 1-2 секунд. Ускоренное разрушение таких пен может быть вызвано:

- градиентом поверхностного натяжения по длине канала вследствие ускоренного вытекания жидкости из пены под действием приложенного перепада давления;
- невозможностью быстрой структурной перестройки каналов, узлов и пленок при больших градиентах натяжения;
- быстрым разрушением пенных пленок в зоне максимального давления (вблизи пористой перегородки);
- пены, стабилизированные ионогенным ПАВ, могут сохранять устойчивость при достижении максимального капиллярного давления в каналах Плато-Гиббса пены, а причиной их разрушения является диффузионное укрупнение газовых пузырьков до критических размеров.

Ускоренное разрушение пен, стабилизированных неионогенными ПАВ, при контакте с пористыми перегородками может быть использовано для эффективного их разрушения при нежелательном пенообразовании в сточных водах различных производств.

Список литературы

1. Rafati, R. Experimental study on stability and rheological properties of aqueous foam in the presence of reservoir natural solid particle / R. Rafati, A. Sh.Haddad, H. Hamidi // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2016. – Vol. 509, № 20. – P.19–31.
2. Maestro, A. Foams stabilised by mixtures of nanoparticles and oppositely charged surfactants: relationship between bubble shrinkage and foam coarsening / A. Maestro, E. Rio, W. Drenckhan, D. Langevin and A. Salonen // *Soft Matter*. – 2014. – Vol. 10. – P. 6975–6983.
3. Lam, S. Stability and Viscoelasticity of Magneto-Pickering Foams / S. Lam, E. Blanco, S.K. Smoukov, K.P. Velikov, S.A. Khan and O.D. Veleev // *Langmuir*. – 2013. – Vol. 29. – P. 10019–10027.

4. Vilkova, N.G. Properties and stability of foams containing diesel fuel / N.G.Vilkova, Y.A.Gritzova // Slovak international scientific journal. – 2017. – №6, N 1. – P.16–20.
5. Вилкова, Н.Г. Очистка воды от дизельного топлива/ Н.Г. Вилкова, С.И. Мишина, О.В. Дорчина // Международный научно-исследовательский журнал. – 2016. – №12. – С. 42–46.
6. Simjoo, M. Foam stability in the presence of oil: Effect of surfactant concentration and oil type / M. Simjoo, T. Rezaei, A. Andrianov, P.L.J. Zitha // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2013. – Vol. 438. – P. 148–158.
7. Vilkova, N.G. Behavior of emulsion in a centrifugal field: kinetics of increase in the excess pressure and destruction of emulsion / N.G. Vilkova, P.M. Kruglyakov // Colloid Journal. – 2001. – Vol. 63, N 6. – P. 675–679.
8. Vilkova, N.G. Influence of a liquid flow through a foam under a pressure drop on the Plateau border curvature profile / N.G. Vilkova, P.M. Kruglyakov // Mendelev commun. – 2004. – N1. – P.22–29.
9. Vilkova, N.G. Investigation of the foam and emulsion destruction under the great pressure gradients / N.G. Vilkova, P.M. Kruglyakov // Advances in colloid and interface science. – 2004. – Vol. 108-109 – P.159–165 p.

References

1. Rafati, R. Experimental study on stability and rheological properties of aqueous foam in the presence of reservoir natural solid particle / R. Rafati, A. Sh.Haddad, H. Hamidi // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2016. – Vol. 509, № 20. – P.19–31.
2. Maestro, A. Foams stabilised by mixtures of nanoparticles and oppositely charged surfactants: relationship between bubble shrinkage and foam coarsening / A. Maestro, E. Rio, W. Drenckhan, D. Langevin and A. Salonen // Soft Matter. – 2014. – Vol. 10. – P. 6975–6983.
3. Lam, S. Stability and Viscoelasticity of Magneto-Pickering Foams / S. Lam, E. Blanco, S.K. Smoukov, K.P. Velikov, S.A. Khan and O.D. Velev // Langmuir. – 2013. – Vol. 29. – P. 10019–10027.
4. Vilkova, N.G. Properties and stability of foams containing diesel fuel / N.G.Vilkova, Y.A.Gritzova // Slovak international scientific journal. – 2017. – №6, N 1. – P.16–20.
5. Vilkova, N.G. Water purification from diesel fuel / N.G. Vilkova, S.I. Mishina, O.V. Dorchina // International Research Journal. – 2016. – N 12. – P. 42–46.
6. Simjoo, M. Foam stability in the presence of oil: Effect of surfactant concentration and oil type / M. Simjoo, T. Rezaei, A. Andrianov, P.L.J. Zitha // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2013. – Vol. 438. – P. 148–158.
7. Vilkova, N.G. Behavior of emulsion in a centrifugal field: kinetics of increase in the excess pressure and destruction of emulsion / N.G. Vilkova, P.M. Kruglyakov // Colloid Journal. – 2001. – Vol. 63, N 6. – P. 675–679.
8. Vilkova, N.G. Influence of a liquid flow through a foam under a pressure drop on the Plateau border curvature profile / N.G. Vilkova, P.M. Kruglyakov // Mendelev commun. – 2004. – N1. – P.22–29.
9. Vilkova, N.G. Investigation of the foam and emulsion destruction under the great pressure gradients / N.G. Vilkova, P.M. Kruglyakov // Advances in colloid and interface science. – 2004. – Vol. 108-109 – P.159–165 p.