

ГЛАВА 12

ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА НА ОСНОВЕ УГЛЕВОДОРОДОВ НЕФТИ

12.1. Механизм действия поверхностно-активных веществ

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) относятся к многотоннажным продуктам нефтехимического синтеза. Это моющие вещества, эмульгаторы, деэмульгаторы, смазывающие средства.

Поверхностные явления лежат в основе многих процессов, имеющих важное промышленное значение: смачивание, эмульгирование и деэмульгирование, пенообразование, смазывание и т.д.

Явления сорбции играют важную роль во многих промышленных процессах. Сорбция (на границе жидкость–газ, жидкость–жидкость или твёрдое тело–твёрдое тело) — важнейший фактор, определяющий свойства систем с большой удельной поверхностью.

Между величиной адсорбции и поверхностным натяжением при постоянных температуре и давлении существует соотношение

$$\Gamma = -\frac{a}{RT} \cdot \frac{dy}{da},$$

где Γ — поверхностная концентрация (количество вещества, накопленного на единице поверхности раздела фаз); a — активность растворенного вещества; dy — изменение поверхностного натяжения; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура.

В разбавленных растворах величина активности соответствует концентрации ПАВ.

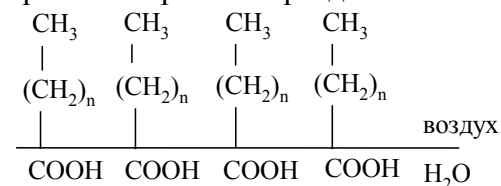
Если увеличение концентрации растворенного вещества приводит к снижению поверхностного натяжения, то растворенное вещество накапливается на поверхности раздела (положительная адсорбция). Наоборот, ес-

ли при возрастании концентрации растворённого вещества поверхностное натяжение увеличивается, то растворенное вещество удаляется с поверхности раздела (отрицательная адсорбция).

Поверхностное натяжение сильно полярных жидкостей (например, воды) уменьшается при растворении в них менее полярных веществ, обладающих меньшим поверхностным натяжением (например, спирта). Две жидкости, полярности которых сильно отличаются, смешиваются плохо. Межфазовое натяжение на поверхности раздела таких систем, как бензол-вода, имеет приблизительно такую же величину, что и для чистых жидкостей (73 дин/см для воды, 29 дин/см для бензола и 33 дин/см на поверхности раздела бензол–вода).

Если в систему из двух несмешивающихся жидкостей ввести третий компонент, имеющий среднюю полярность (например, жирную кислоту), межфазное натяжение на поверхности раздела может стать меньше величины поверхностного натяжения каждого из компонентов.

Часть молекулы кислоты, представляющая цепь атомов углерода, является неполярной и ориентируется к внешней стороне поверхности раздела:



Минимальная площадь поверхностного слоя соответствует сечению парафиновой цепочки жирной кислоты (около 20 Å). Аналогичные свойства обнаруживаются и у других классов соединений, у которых в молекулах есть полярные элементы (например, сложные эфиры, спирты и т. д.).

Полярные группы, способные гидратироваться, растворяются и ориентироваться в полярных растворителях,