

СНИЖЕНИЕ ДЕПРЕССОРНОГО ДЕЙСТВИЯ МОНОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПЛЕНОК В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ВРЕМЕНИ

М. В. Товбин, В. Г. Чаленко, А. В. Архаров, Т. Я. Соболевская

Депрессорное действие мономолекулярных пленок высших жирных спиртов (ВЖС) на скорость испарения воды резко уменьшается в зависимости от времени. Предполагали, что причиной этого является испарение ВЖС (или растворение в воде), а также химическое и бактериологическое воздействие [1—3].

Цель настоящей работы — выяснить влияние отмеченных факторов на снижение депрессорного действия мономолекулярных пленок гексадеканола, нанесенных на поверхность воды, в зависимости от времени. Препарат в виде 3 %-ного раствора в гексане наносили на поверхность воды в 50-кратном избытке по сравнению с количеством, необходимым для образования монослоя (то есть около 0,1 г/м² гексадеканола).

Депрессорное действие реагента рассчитывали по формуле

$$E = \frac{v_0 - v}{v_0} \cdot 100,$$

где E — эффективность, %; v_0 и v — скорость испарения чистой воды и покрытой монослоем реагента.

Скорость испарения воды (чистой и покрытой пленкой) определяли взвешиванием кювет с водой на аналитических весах. Опыты проводили при комнатной температуре. Чтобы выяснить влияние растворения ВЖС в воде на продолжительность депрессорного действия пленок, дно в части кювет перед опытом покрывали слоем гексадеканола и сравнивали скорость испарения воды, покрытой монослоем гексадеканола, в этих кюветах и в обычных. Если снижение депрессорного действия со временем обусловлено растворением гексадеканола из пленки в воде, то продолжительность депрессорного действия в первых кюветах должна быть больше, чем в других (в которых растворению гексадеканола из монослоя ничто не мешало).

Эффективность депрессорного действия за исследованный период одинакова во всех кюветах (рис. 1). Это доказывает, что постепенное снижение с течением времени депрессорного действия гексадеканола не обусловлено его растворением из мономолекулярной пленки в объеме воды. Чтобы проверить влияние испарения гексадеканола из монослоя на эффективность его депрессорного действия, на поверхность воды в шести кюветах наносили гексадеканол, затем кюветы накрывали густыми капроновыми сетками. Над тремя кюветами сетки предварительно насыщали гексадеканолом, а над остальными — парафином. Под сетками, обработанными гексадеканолом, атмосфера насыщалась его парами (которые тяжелее воздуха и поэтому должны скопиться над поверхностью воды, препятствуя испарению гексадеканола из монослоя).

Скорость изменения депрессорного действия пленок в зависимости от времени представлена на рис. 2 (кривая 1). Эффективность депрессорного действия пленок во всех исследованных кюветах одинакова. Это свидетельствует, что уменьшение депрессорного действия мономолекулярных пленок с течением времени не обусловлено испарением гексадеканола (так как в трех кюветах гексадеканол не мог испаряться). В то же время из рис. 2 видно, что продолжительность снижения скорости испарения воды монослоем в данных опытах значительно больше, чем в предыдущих (см. рис. 1). Это, по-видимому, можно объяснить тем, что сетки уменьшают попадание пыли из воздуха на поверхность воды. Для проверки такого предположения мы заменили капроновые сетки сплошным колпаком, под которым поместили кюветы (конт-

рольные и с монослоем депрессора). Колпак защищал поверхность воды в кюветах от попадания пыли из воздуха, но, поскольку система закрыта не герметично, испарение воды происходило. В этом случае эффективность депрессорного действия монослоя гексадеканола в течение двух месяцев уменьшилась всего на 10 %, то есть резкое снижение попадания пыли из воздуха на монослой депрессора во много раз увеличивает время его действия. Результаты проведенных опытов свидетельствуют также о том, что химические и микробиологические процессы

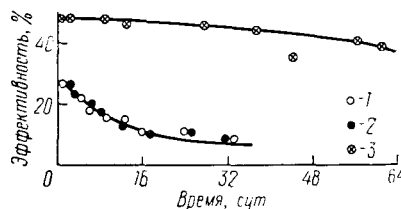
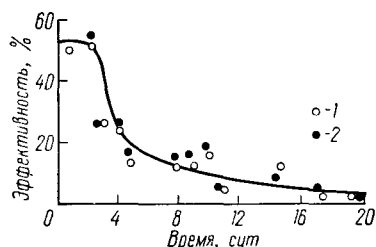


Рис. 1. Эффективность депрессора испарения в зависимости от времени: 1 — в кюветах с кристаллами депрессора испарения на дне; 2 — в кюветах с пленкой депрессора испарения.

Рис. 2. Эффективность депрессора испарения в зависимости от времени: 1, 2 — с капроновой сеткой над кюветами, насыщенной депрессором испарения и без него соответственно; 3 — при условии не попадания на поверхность воды пылинок.

мало влияют на продолжительность депрессорного действия монослоя гексадеканола, так как из-за отсутствия герметичности системы оставался доступ микроорганизмов и воздуха из атмосферы. Этот вывод подтверждается следующим опытом. После того как эффективность действия монослоя гексадеканола упала до нуля, избыток реагента, который продолжал плавать на поверхности воды (в виде кристалликов), перенесли в другую кювету со свежей водой. Из перенесенных кристалликов сформировался монослой с высокой депрессорной эффективностью.

Таким образом, результаты проведенных экспериментов свидетельствуют о том, что при избытке нанесенного на поверхность воды поверхностно-активного вещества резкое уменьшение с течением времени депрессорного действия монослоя обуславливается скоплением на поверхности воды пыли. В литературе также отмечено вредное действие пыли на эффективность мономолекулярных пленок ВЖС [4]. Мелкие частицы пыли нарушают целостность монослоя, что и приводит к уменьшению его эффективности. При нанесении депрессора испарения на поверхность воды образующийся фронт расширяющегося во все стороны от места нанесения реагента сметает все мелкие пылинки, очищая от них поверхность воды. Но когда монослой сформировался, оседающие на него из воздуха пылинки внедряются в монослой, возможно, взаимодействуют с поверхностно-активным веществом и снижают эффективность депрессорного действия реагента. Подтверждением этому могут служить результаты следующего эксперимента. Когда на поверхность воды, покрытой свежесформированной мономолекулярной пленкой гексадеканола, обладающей высоким депрессорным действием, искусственно наносили пыль (собранную с окружающих предметов), эффективность пленки сразу же уменьшалась в три раза и быстро падала до нуля. В контрольных кюветах (без нанесения пыли) эффективность депрессорного действия сохранялась почти без изменения. Пылинки, образуя на поверхности воды сетку, по-видимому, мешают восстановлению пленки за счет резерва реагента. Подтверждением этого является следующее: после того как эффективность депрессорного действия монослоя упала до нуля, на поверхность воды добавляли порцию свежего реагента, но он не растекался по поверхности воды и не восстанавливал депрессорного действия реагента.

1. Лазарян А. Г. Некоторые результаты экспериментальных исследований монослоев в испарителях с целью выявления их эффективности в уменьшении испарения.— В кн.: Изучение поверхностно-активных веществ — депрессоров испарения. Л.: ГГИ, 1967, с. 40—50.
2. Brooks J. H., Alexander A. E. Spreading and collapse phenomena in the fatty alcohol series.— J. Phys. Chem., 1962, 66, N 10, p. 1851—1853.
3. Уменьшение испарения с озер и водохранилищ.— Бюлл. Всемирн. метеор. орг., 1974, 23, № 2, с. 151—160.
4. Mansfield W. W. Influence of monolayers on the natural rate of evaporation of water.— Nature, 1955, 175, N 4449, p. 247—249.

Киевский государственный университет
им. Т. Г. Шевченко

Поступила
14 апреля 1982 г.

УДК 628.165

КИНЕТИКА ПРЕВРАЩЕНИЯ БИКАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ В КАРБОНАТ В ПРИСУТСТВИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

А. М. Иванов, В. Я. Михайловский, Е. В. Шуран,
К. А. Червинский, Б. В. Галабицкий

В промышленности превращение бикарбоната кальция в карбонат часто протекает в присутствии органических веществ, растворенных в воде и образующих самостоятельные фазы. Такой вариант наблюдается при механической добыче нефти, очистке сточных вод многочисленных химических производств, в системах оборотного водоснабжения промышленных предприятий и др. [1—4]. Необходимо знать, какое влияние, не только качественное, но и количественное, оказывает то или иное органическое соединение на рассматриваемый сложный гетерофазный процесс превращения бикарбоната кальция в карбонат. В данной работе рассмотрены некоторые результаты исследований, проведенных в этом направлении, в частности, как влияют органические соединения в пределах растворимости и при условии образования самостоятельной фазы на кинетические уравнения превращения бикарбоната кальция в карбонат и перехода карбоната кальция из жидкой фазы в твердую; какова количественная характеристика таких процессов; как влияет органическая фаза на возникновение центров кристаллизации и какова роль органической фазы в перераспределении карбоната кальция в объеме и на поверхности оборудования.

Превращение бикарбоната кальция в карбонат хорошо следует брутто-стехиометрическому уравнению $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \rightleftharpoons \text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Поэтому за кинетикой такого процесса наиболее легко и просто следить по кинетике выделения реакционного CO_2 ($[\text{CO}_2]_{\text{реакц}}$). Оказалось, что во всех изученных вариантах независимо от природы и количества органических веществ (фазы) кинетическое уравнение, описывающее данный гетерофазный процесс, остается одним и тем же (рис. 1):

$$\frac{1}{[\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2]_0 - [\text{CO}_2]_{\text{реакц}}} - \frac{1}{[\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2]_0} = k_{\text{эф}} \cdot t,$$

где $[\text{CO}_2]_{\text{реакц}} = [\text{CO}_2]_{\text{г}} - [\text{CO}_2]_0$; $[\text{CO}_2]_0$ — избыточное (сверхравновесное) количество углекислого газа в растворе бикарбоната кальция; $k_{\text{эф}} = K_{\text{ж}} \times \times F (K_2/K_1 \cdot K_3 \cdot [\text{CO}_3^{2-}])$ [5, 6]; $K_1 = [\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]/[\text{H}_2\text{CO}_3]$; $K_2 = [\text{CO}_3^{2-}][\text{H}^+]/[\text{HCO}_3^-]$; $K_3 = [\text{H}_2\text{CO}_3]/C_{\text{CO}_2\text{ж}}$; F — поверхность массопередачи реакционного CO_2 из жидкой фазы в газовую; $K_{\text{ж}}$ — коэффициент массопередачи CO_2 из жидкой фазы в газовую.

Это свидетельствует о том, что присутствие органических веществ независимо от их природы и количества не меняет лимитирующую стадию данного гетерофазного процесса — массопередачу реакционного CO_2 из жидкой фазы в газовую [6]. Вместе с тем органические соеди-