

## ОСНОВНЫЕ МАКРОКИНЕТИЧЕСКИЕ СТАДИИ МОЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ

*Механизм моющего действия рассматривается как последовательность макрокинетических стадий. Выделяется пять основных стадий: внешняя диффузия поверхностно-активных веществ к очищаемой поверхности; внутренняя диффузия в капиллярно-пористом теле; поверхностная химическая реакция вытеснительной адсорбции загрязнений с очищаемой поверхностью поверхностно-активными веществами; обратная внутренняя диффузия частиц загрязнений к внешним границам капиллярно-пористого тела; обратная внешняя диффузия через неподвижный приповерхностный слой жидкости. В качестве «источников» и «стоков» молекулярной формы поверхностно-активных веществ рассматривается обратимая реакция мицеллообразования. В качестве разновидности внутренней диффузии предложено рассматривать диффузию поверхностно-активных веществ внутри текстильных волокон. Представлены схемы профилей концентраций компонентов моющей системы вблизи поверхностей раздела фаз.*

**Ключевые слова:** моющее действие, поверхностно-активные вещества, макрокинетика процесса.

А.А. Ageev  
V.A. Volkov  
M.S. Kibalov

## BASIC MACROKINETIC STAGES OF THE WASHING PROCESS

*The mechanism of washing effect is understood to be a succession of macrokinetic stages. Five main stages are analysed: an external diffusion of surface-active substances towards the surface which is being cleaned; an interior diffusion in a capillary-porous body; a surface chemical reaction of the ousting adsorption of contaminations from the surface, which is being cleaned, by surface-active substances; a reverse inner diffusion of contaminations` particles towards the external borders of the capillary-porous body; a reverse external diffusion through an immovable near-surface layer of the liquid. A reverse reaction of mycelium formation is considered to be “sources” and “gutters” of surface-active substances` molecular form. A diffusion of surface-active substances inside capillaries in textile fibres is suggested to be looked at as a variant of the inner diffusion. Schemes of profiles of components in the washing system near the surfaces` phases` division are also given.*

**Ключевые слова:** washing effect, surface-active substances, macrokinetics of the process.

Технологии отделки текстильных материалов (напр., расшлихтовка, отварка), стирка белья, химическая чистка одежды, уборка помещений и многие другие бытовые и промышленные технологии в своей сути основаны на удалении загрязнений. Процессы удаления загрязнений с

<sup>1</sup> Доктор технических наук, профессор, заведующий лабораторией физической химии поверхностных явлений и свойств дисперсных систем НОУ ВПО «Российский новый университет».

<sup>2</sup> Доктор химических наук, профессор, профессор кафедры аналитической, физической и коллоидной химии Московского государственного текстильного университета им. А.Н. Косыгина.

<sup>3</sup> Аспирант Российского государственного университета туризма и сервиса.

поверхности твердых тел объединяют понятием **моющее действие**. Часть пространства, в котором происходит моющий процесс, со всеми находящимися в нем телами и физическими полями, можно назвать **моющей системой**. Характерной особенностью моющей системы является ее многокомпонентность и многофазность (причем конденсированных фаз), что, в свою очередь, определяет сложность и многофакторность процесса моющего действия. По-видимому, совокупность этих причин может служить объяснением того факта, что до настоящего времени не построено количественной теории моющего действия, имеющей предсказательную силу.

Однако это не стало помехой на пути создания эффективных технологий моющего действия во многих промышленных отраслях эмпирическим путем разработать и поставить на производство многочисленные моющие, чистящие и пятновыводные средства. Накопленный таким путем опыт, в свою очередь, стал основой понимания и качественного описания процессов, происходящих в моющих системах [1].

Развитие теории моющего действия происходило по мере понимания влияния отдельных стадий на протекание процесса в целом [2, 3]. Существует понятие «**лимитирующая стадия**» процесса, под которой понимают самую медленную из ряда последовательных стадий, составляющих процесс. Нельзя категорически утверждать, что адсорбция поверхностно-активных веществ (ПАВ) на очищаемой поверхности и на частицах загрязнений есть самая медленная стадия. Однако авторы придерживаются мнения, что именно адсорбция ПАВ предваряет и определяет течение всех остальных стадий, являясь в этом смысле лимитирующей стадией моющего действия.

Адсорбции ПАВ посвящено огромное число работ. Однако кинетическим закономерностям этого процесса уделено мало внимания, тем более в практически более значимых случаях отягощения адсорбции диффузией вещества к поверхности раздела фаз.

Авторы предлагают рассмотреть адсорбционные процессы в моющей системе как последовательность следующих диффузионных и кинетических стадий.

**1-я стадия.** Как и во всяком гетерогенном процессе, в моющей системе сначала происходит диффузия ПАВ из объемной части моющего раствора к поверхности очищаемого тела через ламинарный слой жидкости, который обеднен молекулами ПАВ и обогащен частицами отмываемых загрязнений по сравнению с объемной частью, в которой концентрация компонентов одинакова в каждый данный момент времени за счет интенсивного перемешивания. Эту стадию можно назвать стадией **внешней диффузии**. Формальное описание массообмена на стадии внешней диффузии возможно проводить на основании закона Шюкарева, вводя коэффициент массоотдачи [4; 5]

$$j_i = \beta_i (c_{ip} - c_i), \quad (1)$$

где  $j_i$  – вектор плотности диффузионного потока  $i$ -го компонента,  $\text{моль}/\text{м}^2 \cdot \text{с}$ ;  $\beta_i$  – коэффициент массоотдачи,  $\text{м}/\text{с}$ ;  $c_{ip}$  и  $c_i$  – соответственно равновесная

концентрация на межфазной границе и концентрация в объеме жидкой фазы,  $\text{моль}/\text{м}^3$ .

Принципиальная проблема в данном подходе состоит в том, как определить концентрацию, не имея возможности измерить толщину пограничного слоя.

**2-я стадия.** Для капиллярно-пористых тел, к каковым относятся текстильные материалы, следующей за внешней диффузией будет стадия продвижения молекул ПАВ по капиллярам твердого тела. Навстречу им будут двигаться частицы или капли отмытых загрязнений. Очень трудно делать предположения о характере этого движения, поскольку что-либо о прямых экспериментальных данных по этому вопросу авторам неизвестно. С уверенностью можно сказать следующее: на первом этапе происходит процесс смачивания, когда моющий раствор продвигается по капиллярам, вытесняя воздух. (Очевидно, что следует тщательно проработать вопрос о капиллярной пропитке текстильных материалов растворами ПАВ.) Встречный поток загрязнений в этот момент отсутствует. Массоперенос ПАВ осуществляется конвективным путем вместе с потоком жидкости. Одновременно происходит адсорбция ПАВ на стенках капилляров и частицах загрязнений (динамическая адсорбция). Концентрация ПАВ по мере продвижения по длине капилляра уменьшается в результате динамической адсорбции. Из этого следует необходимость изучения динамической адсорбции в процессе капиллярной пропитки тканей. Степень турбулентности течения жидкости зависит от геометрических размеров и строения каналов. Смачивание тканей происходит методом погружения, поэтому время до его завершения относительно времени всего процесса моющего действия невелико.

О характере течения жидкости в капиллярах на последующих этапах, когда процесс смачивания завершен, сказать трудно. Можно предположить его ламинарный характер под воздействием периодического импульсного изменения давления на концах открытых капилляров, задаваемого движением активатора (барабана в стиральных машинах и в машинах химической чистки или других приспособлений). Соотношение между конвективным и молекулярно-диффузионным массопереносом ПАВ и частиц загрязнений зависит от геометрии капилляров. Это – стадия **внутренней диффузии**.

Известны случаи [5], когда адсорбция ПАВ на волокнах текстильных материалов сопровождается диффузией внутрь волокна. Одна-

ко в первом приближении влиянием диффузии в твердом теле (в волокнах, а не в капиллярах) можно пренебречь, поскольку технологическое время моющего действия относительно невелико.

Формально описание процесса массообмена на стадии внутренней диффузии можно провести, используя понятие **массопроводности** [4; 6]. Определением коэффициента массопроводности служит уравнение:

$$j_i = -k_s \text{grad } c_{is}, \quad (2)$$

где  $k_s$  – коэффициент массопроводности  $i$ -го компонента в твердом теле,  $\text{м}^2/\text{с}$ ;  $c_{is}$  – концентрация в данной точке твердого тела в данный момент времени,  $\text{моль}/\text{м}^3$ .

Коэффициент массопроводности не является постоянной величиной, а зависит от всех свойств системы, в том числе и от концентрации, поскольку (2) определяет функцию концентрации, а не химического потенциала или термодинамической активности.

Если в твердом теле отсутствуют источники и стоки вещества (химические превращения), то формализм массопроводности позволяет рассматривать процесс внутренней диффузии как диффузию в неподвижной среде. Тогда уравнение массопроводности принимает следующий вид:

$$\frac{\partial c_{is}}{\partial t} = \text{div}(h_s \text{grad } c_{is}), \quad (3)$$

где  $t$  – текущее время,  $c$ .

**3-я стадия.** Собственно «химическое» взаимодействие представляет собой совокупность следующих последовательно-параллельных реакций: 1) адсорбция – десорбция ПАВ на поверхности твердого тела и на поверхности загрязнений; 2) обменная «реакция» ПАВ – загрязнения; 3) обратное осаждение («ресорбция») отмытых загрязнений на поверхности очищаемого тела; 4) обратимая реакция ассоциации ПАВ в мицеллы, если концентрация ПАВ превышает критическую концентрацию ПАВ.

**4-я стадия.** Отмытые частицы загрязнений диффундируют по капиллярам к открытой поверхности очищаемого тела. Это – **стадия обратной внутренней диффузии**.

**5-я стадия.** Отмытые частицы загрязнений диффундируют через ламинарный поверхностный слой в ядро жидкостного потока. Это – **стадия обратной внешней диффузии**. Как и в случае любого другого гетерогенного процесса, одна из стадий моющего действия может оказывать наиболее сильное тормозящее воздействие

на весь процесс, тогда скорости остальных стадий «подстраиваются» под скорость этой наиболее затрудненной стадии, которая может быть названа **лимитирующей**.

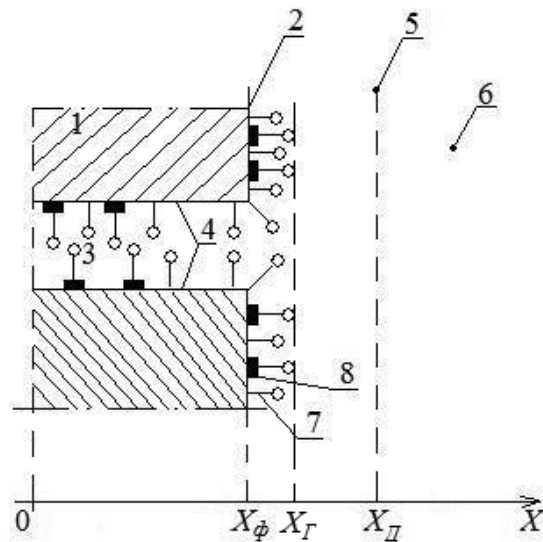


Рис. 1. Схематическое изображение капиллярно-пористого твердого тела в ходе моющего действия: 1 – твердое тело; 2 – внешняя поверхность твердого тела; 3 – капилляр; 4 – внутренняя поверхность капилляра; 5 – неподвижный поверхностный слой жидкости; 6 – ядро жидкого потока;  $X_\phi$  – координата границы раздела фаз «твердое – жидкое»;  $X_\Gamma$  – координата внешней границы адсорбционного слоя;  $X_\Delta$  – координата внешней границы неподвижного поверхностного слоя жидкости (растворителя), связанного с ПАВ; 7 – молекулы (ионы) ПАВ; 8 – загрязнения

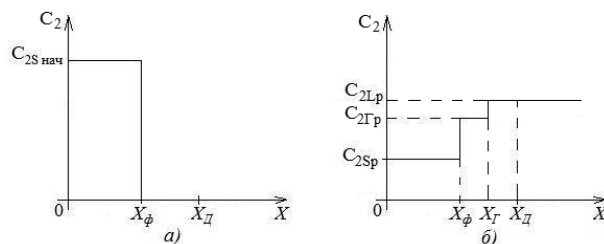


Рис. 2. Профиль концентраций загрязнений в начальном (а) и конечном – равновесном (б) состояниях моющего процесса:  $C_{2S \text{ нач}}$ ,  $C_{2Sp}$  – соответственно начальная и равновесная концентрации на поверхности твердого тела;  $C_{2Lp}$  – равновесная концентрация в жидкой фазе;  $C_{2Гp}$  – равновесная концентрация загрязнений в поверхностном адсорбционном слое ПАВ

На рис. 1 изображена схема твердого тела с капиллярной полостью, находящегося в растворе ПАВ. На внешней поверхности твердого тела и на внутренней поверхности капилляра находятся частицы загрязнений. На внешней и внутренней поверхностях твердого тела, а также на частицах загрязнений адсорбированы молекулы ПАВ. На оси  $OX$  точка  $X_\phi$  обозначает абсциссу

границы раздела фаз «твердое – жидкое», а  $X_D$  – внешнюю границу неподвижного поверхностного (на границе с твердым телом) слоя жидкой фазы. Толщина этого слоя  $\delta = X_D - X_\phi$  определяется природой твердой и жидкой фаз, адсорбционным слоем ПАВ, общими условиями и характером гидродинамической обстановки. Теоретический расчет, равно как и экспериментальное определение толщины пограничного слоя, необычайно трудны, но возможны при определении изменений электрокинетического потенциала после адсорбции ПАВ. Зачастую эта величина служит подгоночным параметром теории. Очевидно (рис. 3), что в начальный момент времени контакта твердого тела с моющим раствором концентрация ПАВ будет падать до нуля на внешней границе неподвижного слоя, в то время как в объеме жидкой фазы концентрация ПАВ будет постоянной и равна исходной. После прохождения моющего процесса равновесная концентрация ПАВ в жидкой фазе уменьшится и будет постоянной и одинаковой в глубине жидкой фазы.

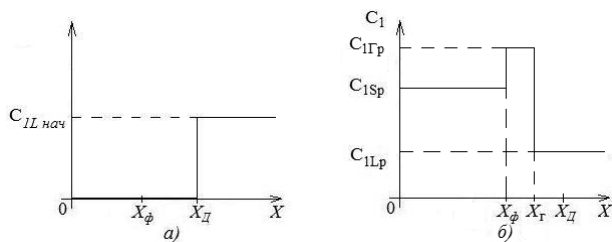


Рис. 3. Профиль концентраций ПАВ в начальном (а) и равновесном (б) состояниях моющего действия:  $C_{ILнач}$  – начальная концентрация ПАВ в жидкой фазе;  $C_{1Sp}$  и  $C_{1Lp}$  – равновесные концентрации ПАВ, соответственно, на поверхности твердого тела и в жидкой фазе;  $C_{1Гр}$  – равновесная концентрация ПАВ в поверхностном адсорбционном слое

Необходимо сделать несколько пояснений к рис. 3.

Профиль концентраций загрязнений носит схематический характер, поэтому выведен как ломаная линия. Адсорбционный слой ПАВ имеет собственную толщину и согласно подходу Гунгенейма [7] его можно рассматривать как отдельную фазу. Внешняя граница этого слоя на рис. 2 обозначена как  $X_r$ . В этой точке концентрация ПАВ скачкообразно растет до величины  $C_{1Гр}$ , которая равновесна концентрации в жидкой фазе  $C_{1Lp}$ . Для капиллярно-пористого тела величина внутренней поверхности может значительно превосходить геометрическую внешнюю поверхность. Поэтому количество локализованного ПАВ внутри пористого тела может превышать количество адсорбированного на внеш-

ней поверхности. Однако объемная концентрация адсорбтива внутри волокон будет закономерно ниже концентрации в адсорбционном слое на внешней поверхности при условии, что равновесные концентрации на внешней и внутренней поверхностях если и разнятся, то незначительно. Тогда величина скачка  $C_{1Гр} - C_{1Lp}$  определяется пористостью твердого тела.

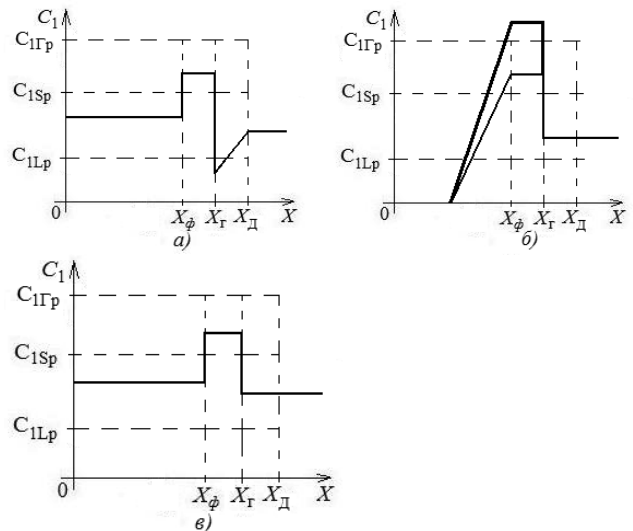


Рис. 4. Профиль концентраций ПАВ в моющей системе (неравновесное состояние) при различных лимитирующих стадиях моющего действия: а) внешняя диффузия; б) внутренняя диффузия; в) химическая реакция

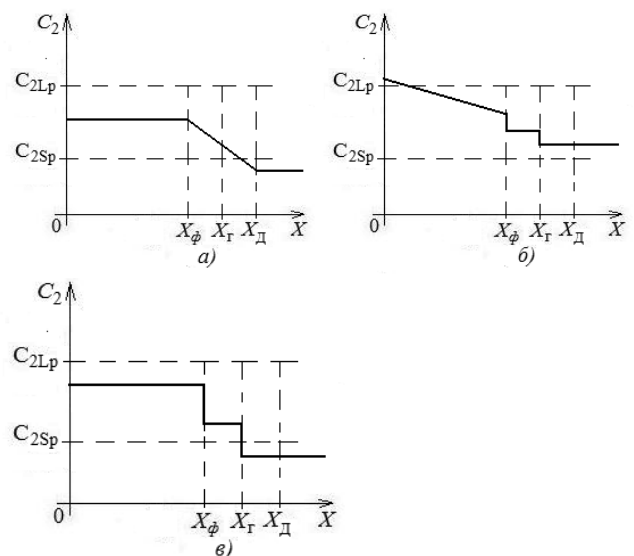


Рис. 5. Профиль концентраций загрязнений в моющей системе (неравновесное состояние) при различных лимитирующих стадиях моющего действия: а) внешняя диффузия; б) внутренняя диффузия; в) химическая реакция

На рис. 2 и 5 схематически представлены профили концентраций 2-го компонента моющей системы – загрязнений. В начальный мо-

мент моющего процесса все загрязнения локализованы внутри пор и на внешней поверхности твердого тела. Концентрация, постоянная в объеме капилляров твердого тела, падает до нуля на его внешней поверхности. После завершения моющего процесса концентрация загрязнений в твердом теле падает до величины  $C_{2sp}$  – и равновесной концентрации  $C_{2lp}$  – в жидкой фазе. Трудно сказать, какой будет концентрация загрязнений в фазе адсорбционного слоя ПАВ, однако если рассматривать этот слой как отдельную фазу, то концентрация загрязнений на границах этого слоя должна скачкообразно изменяться, но быть равновесной с двумя другими фазами ( $C_{2lp}$ ).

В ходе прохождения моющего процесса концентрации компонентов системы будут изменяться от начального состояния до равновесного. Профиль концентрации компонентов моющей системы в промежуточный момент времени прохождения процесса будет различным в случае, когда одна из стадий процесса будет явно лимитирующей.

Наибольшая концентрация ПАВ при любом развитии событий в моющей системе (рис. 4) будет наблюдаться в адсорбционном слое на поверхности твердого тела. Это следует из термодинамических свойств растворов ПАВ. В некоторых случаях, как это, например, отражено на рис. 4., концентрация ПАВ в адсорбционном слое может превышать величину равновесной концентрации. Такая ситуация может реализоваться (кроме всего прочего), когда равновесный адсорбционный слой ПАВ в конце процесса не будет насыщенным.

В случае лимитирования процесса диффузионными стадиями концентрация ПАВ резко уменьшается в зоне наибольшего сопротивления (рис. 4 а, б). В случае лимитирования процесса химической стадией концентрация ПАВ постоянна во всех реакционных зонах, поскольку успевает выровняться за счет диффузионного переноса (рис. 4 в). В зоне внутренней диффузии такое положение наиболее вероятно для случая коротких и широких пор.

### Литература

1. Волков, В.А. Поверхностно-активные вещества в синтетических моющих средствах и усилителях химической чистки. – М.: Легпромбытиздат, 1985. – 200 с.
2. Adam, N.K. J. Soc Dyers. Colourists. – 1937. – V. 53. – P. 121.
3. Таубман, А.Б. ЖВХО им. Д.И. Менделеева, 1959. – Т. 4. – № 5. – С. 566.
4. Шервуд, Т.К., Пигфорд, Р., Уилки, Ч. Массопередача / пер. с англ. – М.: ИздатИнлит, 1982.
5. Волков, В.А. Мицеллообразование и адсорбция дифильных веществ в неполярных средах // Успехи коллоидной химии : сборник. – Л.: Химия, 1991. – С. 185–199.
6. Кулов, Н.Н., Массообмен // Химическая энциклопедия. Т. 2 – М.: Сов. энцикл., – С. 653 – 658.
7. Плетнев, М.Ю. Косметико-гигиенические моющие средства. – М., 1990. – 200 с.