

СОЛЮБІЛІЗАЦІЯ ВОДИ У ВУГЛЕВОДНЯХ. МЕХАНІЗМ СОЛЮБОЛІЗАЦІЇ ВОДИ РОЗЧИНАМИ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН

© Пачуський Мацей, Гринишин О.Б., 2005

Описано процес солюбілізації води у вуглеводнях у присутності розчинів поверхнево-активних речовин. Описано методи зв'язування води та стан води у таких системах, а також термодинамічні аспекти утворення міцел кополімерами алілових етерів.

Deals with the description of solubilization process of water in hydrocarbons in the presence of solutions of surface-active substances. The methods of water connections, water state and thermodynamic aspects of micelle obtaining by copolymers of allylic ethers are described.

Постановка проблеми. Під час виробництва товарних нафтових палив, а також під час їх транспортування та зберігання можливе потрапляння до їх складу незначних кількостей води. Це явище може привести до порушення нормальної роботи двигунів внутрішнього згорання та погіршення товарних характеристик нафтових палив внаслідок можливого їх розшарування з виділенням води. Тому сьогодні необхідно до нафтових палив додавати речовини, які утримують воду у зваженому стані, тобто сприяють солюбілізації води у вуглеводнях.

У результаті проходження процесу солюбілізації води у вуглеводнях утворюється однорідна система, що не розшаровується за звичайних умов зберігання та експлуатації товарних нафтових палив.

Мета роботи. Мета роботи полягає у виборі речовин, що сприяють солюбілізації води у вуглеводнях та вивченні впливу технологічних чинників на процес солюбілізації.

У першій частині статті наводяться результати обробки літературних джерел, які стосуються вищезгаданої тематики.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Поверхнево-активні речовини (ПАР), що розчинені в олеофільній фазі (вуглеводнях), утворюють так звані зворотні міцели. Внутрішня їх частина – ядро – збудована з гідрофільних фрагментів ПАР може приєднувати частинки таких полярних речовин, як вода, спирти або азотовмісні сполуки. Таким чином в міцелярному розчині ПАР у вуглеводнях можна розчинити значні кількості води. Це явище називається солюбілізацією. Системи, де вода зв'язана таким чином, є прозорими і їх можна розглядати як однофазні [1]. Наприклад в розчині аніонного ПАР – натрієвої солі сульфованої біс(2-етилгексил) янтарної кислоти (Аерозоль ОТ, АОТ) при концентрації 4,6 мас. % в ізооктані можна солюбілізувати 10,8 мас. % води. В цьому випадку утворюється мікроемulsія води у вуглеводнях, яка відрізняється від міцелярних розчинів різним співвідношенням вода:ПАР (В/ПАР). Міцелярний розчин, що містить солюбілізовану воду, переходить в мікроемulsію при підвищенні порогової величини В/ПАР. Якщо вся вода зв'язана гідрофільними фрагментами ПАР в міцели, то утворюється міцелярний розчин. Збільшення кількості води веде до виникнення її краплин у міцелі, а вся система залишається ізотропною термодинамічно стабільною мікроемulsією.

Вважається, що вода, солюбілізована в мікроемulsії, знаходиться у двох станах: на межі розділу фаз вода/олеофаза (фаза s) та в самій міцелі (фаза b) [2, 3]. При цьому вода, що знаходиться на межі фаз, завдяки зв'язуванню гідрофільними групами ПАР є нерухомою і має властивості, які суттєво відрізняються від властивостей води, що знаходиться в ядрі міцели мікроемulsії.

Слабкість такої моделі виникає в основному при виборі методів дослідження води, солюбілізованої в міцелярному розчині і в мікроемulsії. Деякі з них вимагають відбору проб води із суміші, внаслідок чого порушується рівновага, а інші спираються на неоднозначні інтерпретації одержаних даних [4]. Дослідження за допомогою ^1H та ^{13}C ПМР солюбілізованої суміші $\text{H}_2\text{O} - \text{D}_2\text{O}$ при незмінній структурі системи дозволяє порівнювати стан води у міцелярному розчині і в мікроемulsії. Коефіцієнт розподілу дейтерованої води є ідентичний як і для води, використаної для приготування проб, так і в самих пробах. Після досягнення порогового значення В/ПАР, характерного для кожної суміші, спостерігається поява води іншої структури. Це підтверджується також зниженням поверхневого натягу вода – ПАР після повного насичення водою гідрофільних груп.

Існує також триступенева модель будови солюбілізованої води [5]. Шар s розділений на s_1 – безпосередньо зв'язаний з ПАР та s_2 – між фазою s_1 та b . У першому шарі вода сильніше зв'язана з поверхнею ПАР, ніж в другому, де в структурі води відбуваються зміни під дією електролітів. Калориметричні виміри підтверджують існування трьох шарів води. В суміші вода–ПАР–вуглеводень вода в стані s_1 так сильно взаємодіє з полярними групами ПАР, що величина мольної ентальпії є від'ємною. Вода в стані b показує нульову величину мольної ентальпії, а в стані s_2 – додатну. Калориметричні дослідження, які полягають у вимірюванні теплових ефектів, що виникають при додаванні води до міцелярного безводного розчину АОТ в неполярних розчинниках (н-гептан, хлороформ, бензол, ізооктан, циклогексан) показали, що при малих значеннях відношення В/ПАР (R), ентальпія води має від'ємні значення, потім швидко зростає до максимального значення, а при великому вмісті води поступово зменшується до нуля.

Виділяють три етапи процесу солюбілізації води в агрегатах ПАР:

- гідратація гідрофільних груп;
- набухання краплин мікроемulsії;
- розділення фаз.

Солюбілізація води – це ендотермічний процес, а тепловий ефект процесу залежить від температури. Найбільша ентальпія – 2,3 кДж/моль – вказує на приєднання першої частинки води до ПАР. Це значно менша величина, ніж теплота гідратації іону Na^+ (100 кДж/моль) та енергія водневого зв'язку у воді (17 кДж/моль). При підвищенні температури від 25 до 65 °С згадана ентальпія зростає до 12,7 кДж/моль, що вказує на послаблення водневих зв'язків між водою та сульфоновною групою ПАР.

За даними інших авторів моделі дво- та тришарового станів не описують дійсного стану води у таких сумішах [7]. Ними було вивчено суміш, що містить додецилбензолсульфонат натрію (ДДБС) і н-пентанол у масовому співвідношенні 2:1 з розчинником (н-гептаном). До проб, розведених різними об'ємами вуглеводнів, додавали воду і вимірювали тепловий ефект. Ця суміш поводить себе цілком відмінно від розчину АОТ, хоча обидва ПАР мають аніонний характер. Криві зміни молярної ентальпії води мають додатні значення навіть при дуже малому вмісті води. Із зростанням значення R (мольного співвідношення води і ПАР) тепловий ефект ΔH_w знижується до нуля при $R \approx 1$, і далі досягає мінімуму при $R \approx 2,7$. Подальше збільшення кількості води в суміші веде до зростання мольної ентальпії води до 0 ($R \approx 9$) і далі утримується постійною на цьому значенні. Така крива зміни ентальпії привела авторів до прийняття п'ятиступеневої моделі, що складається з таких стадій:

1. Деформація води – структура води змінюється і може бути знищена під дією іонної пари ПАР; ΔH_w є додатним;
2. Адсорбція води – молекули води адсорбуються іонною парою, утворюючи хімічні зв'язки чи водневі зв'язки; ΔH_w є від'ємним;
3. Іонізація ПАР – іонна пара розділяється і гідратується; ΔH_w є додатним;
4. Розведення протиіонів – подальше додавання води веде до розведення гідратованих іонів; ΔH_w є додатним або від'ємним;
5. Набрякання зворотних міцел та збільшення розмірів краплин мікроемulsії; ентальпія води в центрах міцел практично дорівнює ентальпії чистої води.

Роботу збільшення міжфазної поверхні можна описати рівнянням:

$$dW_e = \sigma dA;$$

$$A = N_s^d N_a (a_s + la_a); \quad l = N_a^d / N_s^d,$$

де N_s^d і N_a^d – кількість молів ПАР та спирту в міжфазному просторі; N_a – число Авогадро; σ – поверхневий натяг зовнішньої поверхні міцели; a_s та a_a – площа поверхні, яку займають, відповідно, молекули ПАР та спирту.

Якщо значення l , a_s та a_a залишаються постійними, то поверхня A також не змінюється, а робота W_s залишається близькою до нуля при зростанні кількості води в суміші.

Поява екзо- та ендотермічних ефектів залежить від зовнішнього радіусу оберненої безводної міцели (R_o) та характерного радіусу (R_s) при якому настає перехід з екзо- до ендоефекту. Вважається, що R_s має значення радіусу кулі, що описує куб, утворений чотирма молекулами води і є найменшою тривимірною структурою.

$$R_s = (1 + \sqrt{6}/2) r_o,$$

де r_o – радіус частинки води.

Якщо $R_o < R_s$, то структура молекули води, що входить до складу міцели, деформується і адсорбується іонною парою. На початковій стадії при малому вмісті води в суміші переважає деформація молекул води і ентальпія додатна. При зростанні вмісту води домінуючою стає адсорбція, ентальпія зменшується до досягнення мінімуму при збільшенні радіусу частинок води R_w , який дорівнює R_s . Подальше додавання води завершує етап деформації і починається іонізація ПАР, ентальпія зростає і починається розведення. Під час подальшого збільшення кількості води закінчується іонізація і починає домінувати набрякання міцел – ентальпія практично не змінюється (плато на кривій).

У випадку $R_o < R_s$ в оберненій міцелі є досить простору, щоб декілька перших частинок води продифундувало до внутрішньої сторони міжфазної поверхні, домінує адсорбція, таким чином при малих значеннях R ентальпія від'ємна. Надалі ентальпія швидко зростає і починає домінувати явище набрякання міцел.

Підтвердженням такого перебігу процесу і ентальпійних ефектів можуть бути дослідження при використанні таких ПАР, як похідні фосфоранів натрію, калію, амонію. Незважаючи на те, що іони Na^+ та K^+ мають менші розміри, R_s є меншим, ніж для іонів NH_4^+ , процеси з іонами натрію і калію є екзо-, а з катіоном амонію – ендотермічні.

Для характеристики мікроемulsій використовується декілька таких додаткових параметрів, як: радіус міцели, радіус краплини води, концентрація міцел чи ступінь агрегації. Радіус краплі води в оберненій міцелі можна описати рівнянням

$$R_w = \frac{3 \vartheta_w R}{N_a (a_s + la_a)},$$

де ϑ_w – мольний об'єм води.

Радіус краплі води зростає помалу із зростанням мольного відношення води до ПАР (R). Кількість обернених міцел зменшується, а кількість агрегатів зростає пропорційно до квадрата R . Кількість агрегатів ПАР, мольна концентрація іонів та радіус краплі води залишаються постійними для даного R , незважаючи на пропорцію ПАР:спирт. Це пояснює можливість досліджень мікроемulsії розведенням.

Чотири різні форми води, що існують в мікроемulsіях, стабілізованих іонними ПАР, знайдені під час аналізів спектрів 1H ПРМ та ПФ-ІЧ [8]. Згідно з цією концепцією недооцінено значення води, що гідратує протиіон ПАР, яка відрізняється енергетичним станом від трьох останніх. При дослідженні розчинів обернених міцел в сумішах, стабілізованих Аерозолем ОТ та біс(2-етилгекса)фосфоранів натрію (ЕГФ) в ПМР спектрах води, спостерігаються поодинокі піки, які за думкою автора належать різним типам води. При зростанні кількості води, яка вимірюється параметром R (W_o), ці значення змінюються та наближаються з протилежних напрямків до величини 4,80 ppm, яка характеризує об'ємну частку води – (рис. 1).

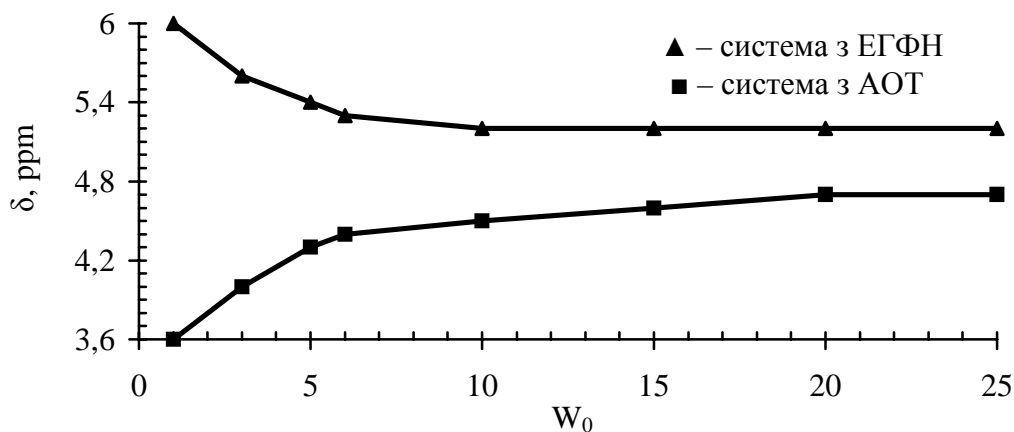


Рис. 1. Хімічне зміщення протонів води, солюбілізованої в двох типах мікроемulsії залежно від мольного співвідношення вода : ПАР

Для опису впливу типу іона порівнювали спектри води в суміші, стабілізованій натрієвою сіллю та алюмінієвою АОТ. У випадку АОТ величина хімічного зміщення протона зменшується із зростанням вмісту води в суміші, що відрізняється від випадку натрієвої солі. Це результат відмінності поляризації води іоном з вищим зарядом і меншим розміром ($Al^{3+} - 0,51\text{\AA}$, $Na^{+} - 0,97\text{\AA}$).

Подібно до ПМР змінюються спектри ІЧ, при зростанні вмісту води піки хвиль, які характеризують довжину О–Н зв'язку, зближуються з протилежних напрямків до величини 3417 cm^{-1} . Аналіз зсуву і виду піків показав, що вони розщеплюються на 4 складові суб-піки (рис.2).

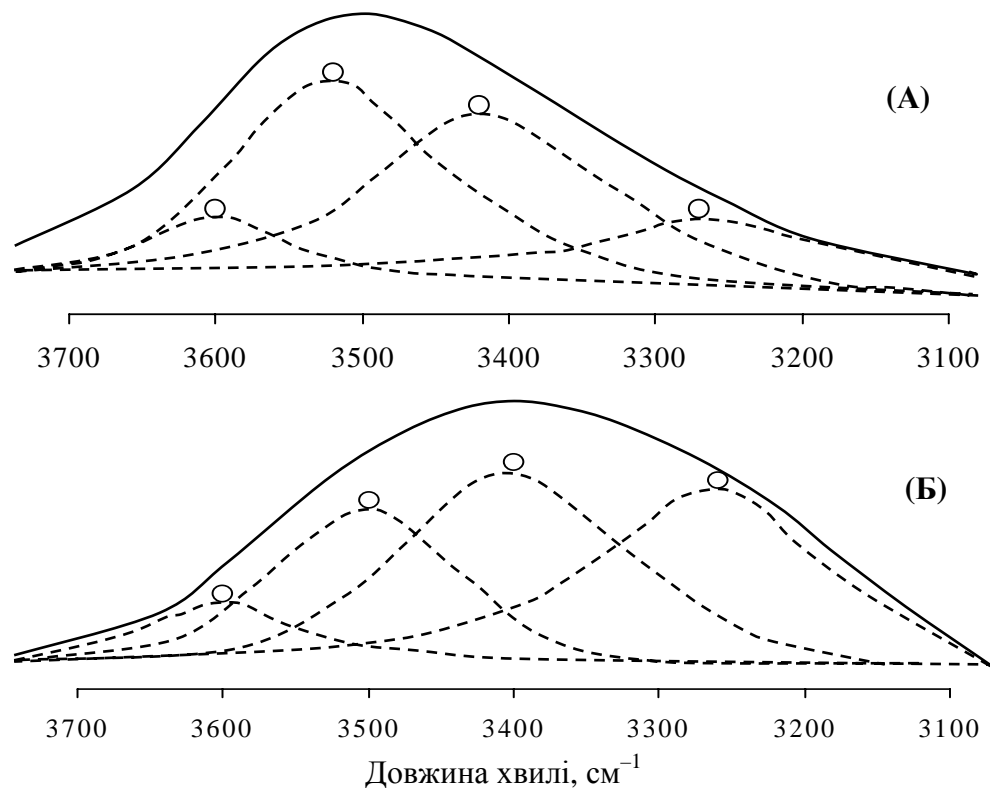


Рис. 2. Інтерпретація ІЧ-спектра води, солюбілізованої в мікроемulsії

Вказані піки належать вільній воді, воді, зв'язаній з сульфаною (фосфораною) групою, воді в об'ємі і воді, зв'язаній з протіоном (Na^+). Вільна вода, якій належить пік 3600 cm^{-1} , означає частину води, диспергованої між гідрофобними ланцюгами молекул ПАР. Вона складається з мономерів та димерів, які не взаємодіють з оточенням, незважаючи на водневі зв'язки. Вода в об'ємі, яка знаходиться в оточенні агрегатів ПАР, володіє сильними водневими зв'язками між молекулами, що доказано зсувом піка хвиль, які характеризують довжину зв'язку O–H, в бік нижчих частот (3450 cm^{-1}).

Піки, що спостерігаються на спектрах ПМР за даними авторів, виникають при дуже швидкій зміні характеру молекул води в оболонці міцели, швидшій, ніж частота ПМР. Результати спектроскопічних досліджень свідчать про сильну взаємодію солюбілізованої води з іонами ПАР і зміну структури і морфології агрегатів із зростанням кількості води в них.

Суміш ПАР, коли їх гідрофільно-гідрофобні властивості є близькими, значно збільшують здатність системи до солюбілізації [9]. Спостерігався синергізм дії неіоногенних ПАР, який призводить до максимальної солюбілізації води [10]. Це показує, що більшість молекул ПАР утворюють міжфазну границю і дуже мала їх кількість розчинена у водній і вуглеводневій фазах.

Слід зазначити, що неіоногенні ПАР перетворюються з гідрофільних на гідрофобні у разі зростання температури. За температури рівноваги солюбілізація досягає максимуму і утворюється фаза мікроемulsії. На діаграмі фазової рівноваги видно, що за цієї температури фаза мікроемulsії існує разом з надлишком водної (W) і оливної (O) фаз. У критичній точці, в якій з'являється чи зникає трифазна суміш, настає ультранизький міжфазний натяг.

Мікроемulsія має двофазну структуру, в якій спостерігаються мікрооб'єми води та вуглеводнів, а частинки ПАР адсорбовані на границі цих фаз. Вважається, що солюбілізацію викликають тільки частинки ПАР, локалізовані на цій границі фаз, а не вся кількість ПАР в суміші. Солюбілізація стосується в цьому випадку як води, так і вуглеводнів.

Із зростанням температури зростає солюбілізація вуглеводнів у водній фазі аж до розділення міцелярного розчину на надлишкову водну фазу та мікроемulsію. При подальшому зростанні температури солюбілізація вуглеводнів у мікроемulsії зростає і мікроемulsія та вуглеводнева фаза взаємно розчиняються – зникає трифазна система. За оптимальної температури досягається максимум взаємної солюбілізації води та вуглеводнів.

На здатність солюбілізації води в мікроемulsії впливають багато факторів:

- будова вуглеводнів (довжина вуглецевого ланцюга, його розгалуження, кількість ненасичених зв'язків та ароматичних кілець);
- будова ПАР чи їх суміші (характер гідрофільних груп та гідрофобного ланцюга);
- нагрівання вище температури стабільності;
- іонна сила, у випадку солюбілізації електrolітів.

Іоногенні ПАР виявляють більшу здатність до солюбілізації води порівняно з неіоногенними. Найбільше значення R (моль води/моль АОТ) досягнуто, коли вуглеводневу фазу утворює н-додекан [11], тоді як для фракції нафти $140\text{--}280\text{ }^\circ\text{C}$ досягнуто $R=61,5$. Збільшена ароматичність вуглеводневої фази підвищує здатність до солюбілізації води [12]. Ця залежність може мати екстремальний характер – додавання 5 % толуолу до нафти збільшує солюбілізацію води з 61 до 68 моль/моль АОТ. Однак подальше зростання вмісту толуолу знижує це значення [13]. У випадку паливних мікроемulsій екологічні погляди змушують до відмови застосування іоногенних речовин (значна кількість золи після спалювання, виділення таких токсичних газів, як SO_2 чи галогеноводнів). Значні кількості води в нафті дозволяють солюбілізувати лаурилідіетаноламід (ЛДЕА), особливо з додаванням ефективного ко-ПАР, яким є н-гептанол. Також можна ефективно використати етоксильований нонілофенол ($R = 24$), враховуючи, що такі мікроемulsії є дуже чутливими до зміни температури.

Дослідження мікроемulsії за методикою DSC [14] дозволяють одержати багато інформації про її будову, роль ко-ПАР чи змін в системі. Розчин оксидетильованого лаурилового спирту $[\text{C}_{12}(\text{EO})_8]$ в суміші з н-додеканом та н-пентанолом (2:1:1) може солюбілізувати близько 30 % води

у формі зв'язаної з частинками ПАР (міжфазна вода). Наступні порції доданої води утворюють краплі всередині міцел – мікроемульсію. При вмісті води в системі близько 50–55 % настає обернення мікроемульсії (W/O → O/W), при цьому система залишається однофазною.

Інверсія супроводжується зменшенням кількості міжфазної води, тому що зменшується доступна поверхня ПАР. Кількість води в міцелярному розчині показує, що з одною молекулою ПАР зв'язано близько 25 молекул води, тобто кожна етоксильна група (ЕГ) зв'язує близько 3 молекул води. Очевидно вони утворюють октагональні кільця завдяки з'єднанню двох атомів водню атомом кисню групи ЕГ. Таким чином виникає шар, завтовшки 5Å , довкола гідрофільних фрагментів молекули неіоногенного ПАР.

Взаємодія вода – ПАР очевидно не залежить від довжини гідрофільного фрагменту, не впливає на неї також присутність спирту (ко-ПАР). Температура і величина піка, який відповідає точці плавлення н-пентанолу, показують, що він не зв'язаний із складниками системи; він поводить себе як чистий спирт. При використанні бутанолу пік плавлення спирту зменшувався або взагалі зникав, що вказувало на взаємодію води зі спиртом, яка відбувається скоріше в міцелі, ніж в міжфазному просторі.

Параметри речовин в суміші з максимальною здатністю солюбілізації води в мікроемульсії описує рівняння Бансала–Шаха–О'Конела (БШО) [15].

$$N_s = N_o + N_A,$$

де N_s – довжина гідрофобного ланцюга ПАР; N_o – довжина вуглеводневого ланцюга оливної фази (вуглеводню); N_A – довжина ланцюга ко-ПАР (спирту).

Розміри краплі солюбілізованої води обмежені одним з двох факторів: радіусом кривизни границі фаз вода–олива (R^o) і критичним радіусом (R^c), який зумовлений силами притягання між краплями. Мікроемульсія перестає бути стабільною у випадку, коли радіус краплі перевищує R^o або R^c . Величина цих радіусів обернено пропорційна величинам, які описують солюбілізацію води: N_s , N_o , N_A чи величини гідрофільної частини ПАР. Наприклад, зростання молярного об'єму вуглеводню зменшує проникнення гідрофобних ланцюгів ПАР та ко-ПАР в оболонці міцели. Це веде до зменшення кривизни міжфазної поверхні, зростання R^o і утворення більших частинок мікроемульсії. З іншого боку, більша проникність оливи збільшує потенціал сил притягання, зменшуючи R^c . Ці конкуруючі ефекти призводять до появи максимуму солюбілізації, що підтверджено експериментально.

Максимальна кількість солюбілізованої води в мікроемульсіях при застосуванні як ПАР етоксильованого (ЕО)₁₀ стеаринового (C₁₈) і олеїнового (C_{18:1}) спирту з'являється, коли вуглеводень має відповідно 14 та 12 атомів вуглецю у молекулі. З врахуванням подвійного зв'язку частинка збільшує об'єм та змінює довжину. Зменшується сила притягання гідрофобних ланцюгів та упакування у міжфазному шарі. Це сприяє проникненню ланцюгів компонентів оливної фази та ко-ПАР, роблячи її жорсткішою. При помірній температурі ненасичений ПАР є рідиною, що також сприяє проникненню (пенетрації). У результаті збільшується R^c . Всі вказані змінні чинники збільшують здатність солюбілізації води.

Згідно з БШО, коли $N_s=18$, а $N_A = 4$, довжина вуглеводневого ланцюга, при якій з'являється максимум солюбілізації, N_o повинна дорівнювати $18 - 4 = 12$ атомів вуглецю. Молекула олеїнової кислоти є коротшою, ніж стеаринової ($19,02\text{Å}$ і $22,66\text{Å}$), що впливає на ККМ і розчинність.

Будова молекули спирту, як ко-ПАР, також має відповідати описаним критеріям. Короткий ланцюг збільшує розчинність спирту у воді, і тим самим обмежує здатність його міграції у міжфазний простір.

Закони БШО не розповсюджуються на мікроемульсії з іонними ПАР: триметилетиламін бромистий (СТАБ), тому що існує сильне відштовхування катіона ПАР і протона гідроксильної групи спирту, а АОТ солюбілізує більші кількості води з причини його дволанцюгової конфігурації [16].

Цікавим є вплив електролітів на різні стани солюбілізованої води [17]. Електроліти змінюють будову обернених міцел і мікроемульсій. Додавання електроліту, завдяки відновленню сил електростатичного відштовхування (екранування) між полярними групами ПАР, збільшує здатність

до солюбілізації води. З іншого боку, збільшення жорсткості міжфазного шару веде до зменшення кількості солюбілізованої води. Присутність електроліту не підтверджена в формах зв'язаної води, а тільки в краплях всередині міцел (мікроемульсії). Залежність кількості води в мікроемульсії від концентрації електроліту (ммоль/кг) в суміші $\log R = f(c)$ описується прямою (рис. 3).

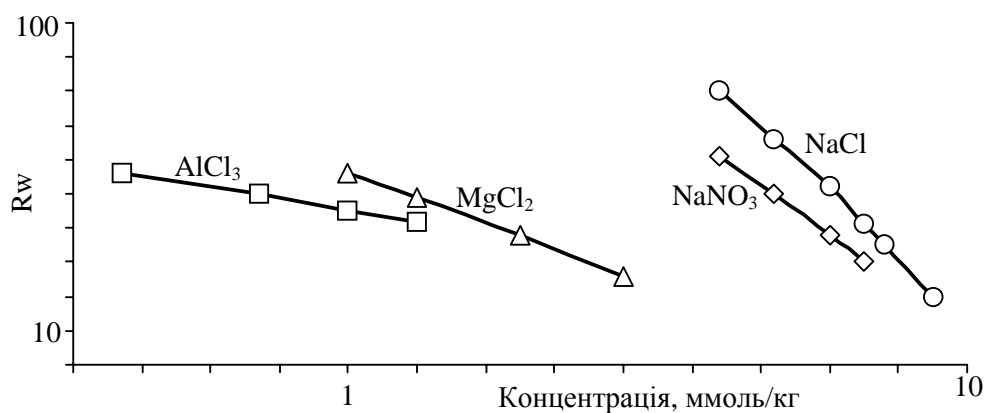


Рис. 3. Залежність кількості солюбілізованої води від природи та концентрації електроліту

Нахил прямих залежно від природи аніона і катіона в електроліті змінюється згідно з рядами Хофмейстера: $\text{Cl}^- > \text{NO}_2^-$ та $\text{Al}^{3+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+$.

Мікроемульсії знайшли широке використання в промисловості [18], в тому числі з використанням неіоногенних ПАВ, наприклад блок-кополімерів оксиду етилену та оксиду пропілену ПЕО-ППО-ПЕО або оксиду етилену та оксиду бутилену ПЕО-ПБО. В органічних розчинниках вони утворюють обернені емульсії з групами ПЕО на внутрішній стороні міжфазного шару та ППО на зовнішній стороні. Утворенню міцел в багатьох випадках сприяє присутність невеликих кількостей води, близько 0,15 молекули на одну групу ЕО [19]. Розчини обернених міцел показують здатність до солюбілізації води. Залежність кількості солюбілізованої води від концентрації в ксилолі блок-кополімеру ПБО-ПЕО з молекулярною масою 1500 зображено на рис. 4 [20].

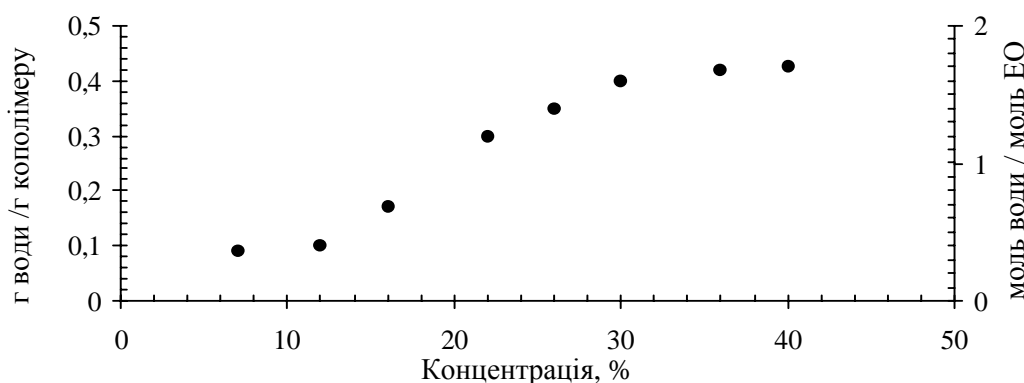


Рис. 4. Залежність здатності до солюбілізації води в ксилолі від концентрації полімеру

Залежність, яку зображено на рис. 4, можна розділити на три частини:

- за досить низької концентрації кополімеру він утворює молекулярні розчини і показує обмежену здатність до солюбілізації води;
- від певної порогової концентрації кополімеру, вищої, ніж ККМ (близько 10 мас. % за температури 40 °С) спостерігається збільшення здатності до солюбілізації води;
- за концентрації, вищій, ніж 35 мас. %, кількість солюбілізованої води не збільшується (г води/г кополімеру).

ККМ різних кополімерів поліоксикаліку в ксилолі за температури 25 °С має порядок 5–20 мас. % і зменшується із зростанням кількості етоксильних груп у молекулі. Максимальна здатність до сольобілізації води становить 0,3–0,4 г води на 1 г кополімеру.

Присутність електролітів у воді змінює ККМ, структуру та величину міцели кополімеру і водночас здатність до сольобілізації води. 10 %-й розчин NaCl у воді збільшує ККМ (в ксилолі) з 9 до 19 мас. %, а максимальна кількість сольобілізованої води зростає з 0,4 до 0,7 г води/г кополімеру. Механізм змін зумовлений додатною або від'ємною адсорбцією розчиненої солі (іонів) на межі розділу фаз вода–ПАР.

Зростання температури збільшує розчинність кополімерів в органічних розчинниках, хоча фрагменти макромолекули поведуться по-іншому. Розчинність кополімерів оксиду етилену у воді зменшується із зростанням температури, а у вуглеводнях зростає. Отже, температура розчину кополімеру змінює його здатність до сольобілізації води. 40 %-й розчин кополімеру в ксилолі EO₁₃PO₃₀EO₁₃ при зростанні температури від 25 до 55 °С значно збільшує здатність до сольобілізації води (від 0,4 до 0,55 г води / г кополімеру), тоді як для подібного кополімеру EO₈PO₃₀EO₈ вона зменшується з 0,41 до 0,19. Це явище пояснюють різною зміною ліофільно-ліофобної рівноваги ПАР з температурою і одночасно кривизни міжфазної поверхні. Максимальна здатність до сольобілізації досягається за температури, наближеній до температури помутніння у водному розчині.

Зростання температури зменшує тенденцію до асоціації блокових кополімерів – зростає ККМ. Залежність ККМ від температури дозволяє окреслити термодинамічні параметри процесу міцелотворення. Стандартна вільна мольна енергія процесу (ΔG°), що описує енергію, яка потрібна на дифузю 1 моля ПАР з ідеального розчину до міцели, описується рівнянням:

$$\Delta G^\circ = RT \ln (X_{\text{ККМ}}),$$

де $X_{\text{ККМ}}$ – критична концентрація міцелотворення, моль.

ΔG° блокових кополімерів в органічних розчинниках має від'ємне значення; міцели утворюються самовільно (іноді необхідна присутність води) і є термодинамічно стабільними. Величина ΔG° росте із збільшенням температури (менші від'ємні величини), що означає зменшення сили, яка прискорює міцелотворення. Ентальпія і ентропія процесу може бути обрахована з залежності ΔG° від температури:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ.$$

Якщо враховували, що ΔH° та ΔS° не залежать від температури, ΔH° набуває значення відрізка на осі ординат, а ΔS° – нахилу прямої. Від'ємна величина ентальпії означає, що процес екзотермічний, а від'ємна величина ентропії свідчить про те, що відбувається структурування системи для кополімеру L-64 (EO₁₃PO₃₀EO₁₃) ΔH° становить 20 кДж/моль, а ΔS° дорівнює –0,02 кДж/моль К.

Висновок. Описано теоретичні основи процесу сольобілізації води у вуглеводнях. Розглянуто імовірні механізми перебігу сольобілізації. Наведено формули, які дозволяють проводити розрахунки основних закономірностей сольобілізації води у вуглеводнях.

1. El Seoud O.A., El Seoud M.I., Mickiewicz J.A. A Proton and Carbon-13 NMR Study on the State of Water Solubilized by Detergents Aggregates in Organic Solvents // *J. Colloid Interface Sci.* – 1994. – 163. – P. 87–93. 2. Wells M.A. Nature of water inside phosphatidylcholine micelles in diethyl ether // *Biochemistry.* – 1974. – 13. – P. 4937–4942. 3. Zinsil P.E. Inhomogenous Interior of Aerosol OT Microemulsions Probed by Fluorescence and Polarization Decay // *J. Phys. Chem.* – 1979. – 83. – P. 3223–3231. 4. Jain T.K., Varshney M., Maitra A. Structural Studies of Aerosol OT Reverse Micellar Aggregates by FT-IR Spectroscopy // *J. Phys. Chem.* – 1989. – 93. – P. 7409–7416. 5. Goto A., Yoshioka H., Kishimoto H., Fujita T. Calorimetric Studies on the State of Water Reversed Micelles of Sodium Bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinate in Various Solvents // *Langmuir.* – 1992. – 8. – P. 441–445. 6. Haandrikman G., Daane G.J.R., Merkhof F.J.M.. Microcalorimetric Investigation of the Solubilization of Water in Reversed Micelles and Water-in-Oil Microemulsions // *J. Phys. Chem.* – 1992. – 96(22). – P. 9061–9068. 7. Gu G., Wang W., Yan H. Calorimetric Investigation of the Solubilization of Water-in-Sodium Dodecylbenzenesulfonate Reversed Micelles and Water-in-Oil Microemulsions in Mixed Solvent of n-Heptane and n-Pentanol // *J. Colloid*

Interface Sci. – 1994. – 167. – P. 87–93. 8. Li Q., Li T., Wu J., Zhou N. Comparative Study on the Structure of Water in Reversed Micelles Stabilized with Sodium Bis(2-ethylhexyl)Sulfosuccinate or Sodium Bis(2-ethylhexyl)Phosphate in n-Heptane // *J. Colloid Interface Sci.* – 2000. – 229. – P. 298–302. 9. Kunieda H., Nakano A., Akimaru M. The Effect of Mixing Surfactants on Solubilization in Microemulsion System // *J. Colloid Interface Sci.* – 1995. – 170. – P. 78–84. 10. Huibers P.D.T., Shah D.O. Evidence for Synergism in Nonionic Surfactants Mixtures of Solubilization in Water-in-Oil Microemulsions // *Langmuir.* – 1997. – 13. – P. 5762–5765. 11. Frank S.G., Zograf G. Solubilization of water by dialkyl sodium sulfosuccinates in hydrocarbon solutions // *J. Colloid Interface Sci.* – 1969. – 29. – P. 27–35. 12. Weatherford W.D. // *J. Disp. Sci. Technol.* – 1985. – 6. – P. 467–469. 13. Andheria A.P., Bhagwa S.S. Solubilization of Water in Water-in-Oil Microemulsions of Kerosene // *J. Colloid Interface Sci.* – 1995. – 171. – P. 211–217. 14. Garti N., Aserin A., Ezrahi S. Water Behavior in Nonionic Surfactant System I: Subzero Temperature Behavior of Water in Nonionic Microemulsion Studied by DSC // *J. Colloid Interface Sci.* – 1996. – 178. – P. 60–68. 15. Bansal V.K., Shah D.O., O'Connell J.P. Influence of alkyl chain length compatibility on microemulsion structure and solubilization // *J. Colloid Interface Sci.* – 1980. – 75. – P. 462–475. 16. Bisal S., Bhattacharya P.K., Moulik S.P. Conductivity Study of Microemulsions. Dependence of Structural Behavior of Water/Oil Systems on Surfactant, Cosurfactant, Oil and Temperature // *J. Phys. Chem.* – 1990. – 94. – P. 350–355. 17. Hamada K., Ikeda T., Kawai T., Kon-No K. Ionic Strength Effects of Electrolytes on Solubilized States of Water in AOT Reversed Micelles // *J. Colloid Interface Sci.* – 2001. – 233. – P. 166–170. 18. Schwunger M.-J., Stickdorn K., Schomaker R. Microemulsions in Technical Processes // *Chem. Rev.* – 1995. – 95. – P. 849–864. 19. Wu G., Zhou Z., Chu B. Water-induced micelle formation of blockcopoly(oxyethylene-oxypropylene-oxyethylene) in o-xylene // *Macromolecules.* – 1993. – 26. – P. 2117–2125. 20. Alexandridis P., Anderson K. Effect of Solvent Quality on Reverse Micelle Formation and Water Solubilization by Poly(ethylene oxide)/Poly(propylene oxide) and Poly(ethylene oxide)/Poly(butylene oxide) Block Copolymers in Xylene // *J. Colloid Interface Sci.* – 1997. – 194. – P. 166–173.

УДК 621.928.9

В.П. Куц

Державний технічний університет імені Івана Пулюя, м. Тернопіль

БАТАРЕЙНИЙ ЦИКЛОН З ЖАЛЮЗІЙНИМИ ЕЛЕМЕНТАМИ: РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ І ПЕРСПЕКТИВИ ВИКОРИСТАННЯ

© Куц В.П., 2005

Наводяться результати експериментальних і теоретичних досліджень створеного за задумом автора нового пиловловлювального апарата і обґрунтовуються сфери його раціонального застосування.

Here presented the results of experimental and theoretical researches of a new dust catcher device. The spheres of its applying are substantiated here as well.

Постановка проблеми. Зменшення забруднення атмосферного повітря, яке є основним середовищем життєдіяльності людини, відходами її господарської діяльності є однією з найважливіших проблем безпечного існування людського суспільства, нехтування якою може привести до незворотних наслідків, викликати екологічні зсуви і катастрофи.

І хоч за обсягом забруднення повітряного басейну Землі домішками антропогенного походження поки що менші від забруднень природними процесами (виверження вулканів, лісові пожежі, піщані бурі, вивітрювання, ерозія і т. ін.), однак їх об'єм постійно зростає.

Призупинити цей процес, знайти оптимальне вирішення питання про співвідношення між задоволенням людини матеріальними благами і збереженням чистого природного середовища можна лише спільними діями всіх країн, незалежно від рівня їх промислового розвитку.