

Створення поверхнево-активних систем та колоїдно-хімічні важелі керування їхніми властивостями

Г.С. Поп, В.І. Біленька

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 02094 Київ, вул. Мурманська, 1; факс: (044) 573-25-52*

Проаналізовано хімічну будову та колоїдну структуру поверхнево-активних речовин у взаємозв'язку з особливостями поведінки їх в об'ємі розчинів та на межі поділу фаз вода/вуглеводень. На їх основі створена низка поверхнево-активних емульсій, а у разі введення твердих наповнювачів – емульсійно-суспензійних систем. Досліджено їхні структурно-реологічні властивості, зміну густини й стійкості. Показано, що фосфатиди рослинних олій мають найбільшу структуротвірну здатність, тоді як емульгуючі властивості виражені дещо слабше. Розглянуто основні закономірності утворення дисперсій, шляхи їх приготування та вивчено кінетику розподілу газонаповнених часточок.

Розвиток багатьох галузей виробництва тісно пов'язаний з використанням технологічних систем різного призначення. Донедавна основні компоненти для їх приготування синтезували переважно з нафтової сировини. Це стосується як високомолекулярних дифільних реагентів неіоногенного типу чи поліелектролітів – полівініловий спирт, поліетиленоксид, поліетиленгліколь, поліакриламід, поліакрилонітрил, полімери та співполімери акрилової й метакрилової кислот, блокспівполімери оксиду етилену і пропілену тощо, так і численних низькомолекулярних поверхнево-активних речовини (ПАР) – ароматичні й аліфатичні сульфонати та їхні нафтові аналоги, оксиетильовані феноли, спирти, кислоти, аміни, аміди, іміди, імідазоліни та їх численні похідні. Незважаючи на те що в Україні поступово налагоджується виробництво ПАР, їхня вартість залишається високою (понад 1000 у.о. за 1 т), а відповідно вони є малодоступними для багатьох споживачів [1]. У сучасних умовах глобалізації забруднення навколишнього середовища особливе занепокоєння викликає повільне і неповне біорозщеплення використуваних технічних ПАР (10–30 %). Їх застосування часто призводить до виникнення ксенобіотиків – високотоксичних речовин, які майже не беруть участі в обмінних процесах, тобто є сторонніми для біосфери, внаслідок чого накопичуються на Землі. Це й зумовлює посилену увагу до розроблення й використання продуктів з біологічно поновлюваної, переважно сільськогосподарської, сировини.

Починаючи з 70-х років минулого століття у нафтогазовидобувній галузі Радянського Союзу, а з 90-х років у країнах СНД широко використовували інвертні емульсії на основі олів, конденсату, нафти чи нафтопродуктів (20–50 %) і води (80–50 %) [2, 3]. Емульгаторами-стабілізаторами слугували емультал, нафтохім, ЕС-2, тарин, укрामін, дисін (дисперсія інвертна), тобто тою чи іншою мірою токсичні ПАР нафтохімічного

походження. За умов густонаселеної України, в якій переважна частина родовищ знаходиться по сусідству з житлом людей, на землях сільськогосподарського користування, курортних бальнеологічних територіях з питною та лікувальними водами, використання таких реагентів не бажане. У зв'язку з цим упродовж останніх років ми ведемо цілеспрямований пошук нових реагентів, які б мали мінімальний вплив на навколишнє середовище.

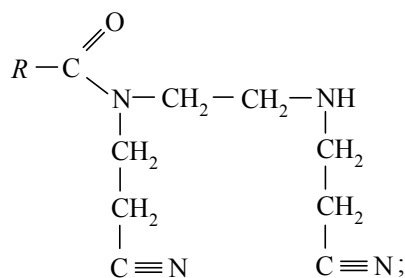
У попередніх роботах [4, 5] переконливо доведено, що поруч із синтезом нових екобезпечних ПАР в процесах розкриття продуктивних пластів, ліквідації флюїдопроявів, тимчасового блокування привибійної зони свердловин або високопроникних ділянок продуктивних пластів, перспективним є використання технологічних систем з регульованими властивостями на основі побічних продуктів від очищення рослинних олій, які містять значну кількість поверхнево-активних фосфатидів і є повноцінними ефективними замінниками нафтохімічних ПАР. Доцільність застосування їх в композиціях технологічних систем беззаперечна як з економічних міркувань, так і з боку кваліфікованого використання побічних продуктів і збереження чистоти навколишнього середовища.

У цій роботі проведено подальший пошук ефективних ПАР природного походження, встановлення закономірностей впливу хімічної будови і колоїдної структури ПАР на властивості емульсій та емульсійно-суспензійних систем з метою розроблення науково обґрунтованого вибору емульгаторів-стабілізаторів і створення технологічних систем з регульованими властивостями відповідно до умов їх застосування.

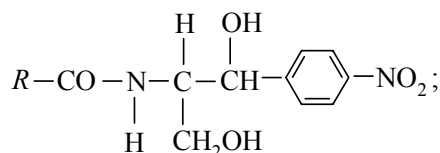
Матеріали і методи досліджень

У дослідженнях використано неіоногенні ПАР:

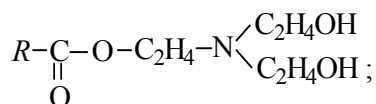
- нафтохім-3 – амідоаміни кислот талової олії з ціанетилендіамінами (40 %-й розчин у дизпаливі);



• ЕС-2 – продукт взаємодії кубових залишків синтетичних жирних кислот (СЖК) і декстраміну:

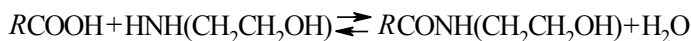


• емультал – естери вищих жирних (ліноленова, лінолева, олеїнова) і смоляних (абієтинова, неоабієтинова, пімарова, паллострова) кислот з триетаноламіном:



• з поміж ПАР, які піддаються біорозщепленню, використано: суміш гудронів рослинних і тваринних жирів (СГ) – високомолекулярні ПАР, що утворюються під час дистиляції жирних кислот із соапстоків олій (бавовняна, соняшникова) чи тваринних жирів та їхніх сумішей з вмістом до 99 % розчинних у вуглеводнях органічних речовин (переважно високомолекулярні насичені і ненасичені кислоти) та 0,5–2,5 % неорганічних речовин;

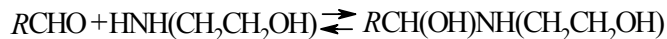
• укрामін – суміш складних алкілоламідів, які одержують у разі взаємодії жирних кислот гудронів рослинних і тваринних жирів з моноетаноламіном за схемою:



і в результаті реакції переамідування за схемою:



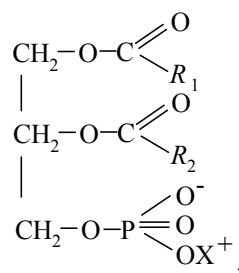
Наявність в гудронах госсиполу з альдегідною групою приводить до утворення з аміном колоїдно-набрякаючих у вуглеводнях сполук типу



Укрामін є розчинною у вуглеводнях пастою темно-коричневого кольору з температурою плавлення 45 °С і густиною 950 кг/м³;

• жир катіоноактивний Р-1 (Івано-Франківськ, фірма “Барва”) – продукт конденсації оксигілованого етанолдіаміну з кислотами соняшникової олії – в’язка коричнева мазеподібна маса, яка добре розчиняється у вуглеводнях і нерозчинна у воді;

• фосфатиди рослинних олій (фуз, гідрофуз) – побічні продукти очищення олій, є естерами гліцерину з вищими насиченими і ненасиченими кислотами та холіном, коламіном, серином чи інозитом [6, 7]:



де R – залишки кислот – пальмітинової (–C₁₅H₃₁), стеаринової (–C₁₇H₃₅), олеїнової (–C₁₇H₃₃), лінолевої (–C₁₇H₃₁); X⁺ – холін (–CH₂CH₂N(OH)(CH₃)₃), серин (–CH₂CH(NH₂)COOH), коламін (–CH₂CH₂NH₂), інозит (–C(OH)–CH(OH)–CH(OH)–CH(OH)–CH(OH)–CH(OH)).

Інвертні емульсії та емульсійно-суспензійні системи готували поступовим додаванням водної фази до попередньо приготовленого розчину ПАР у вуглеводневому розчиннику з наступним перемішуванням протягом 10–15 хв за допомогою диспергатора “Воронеж-3” за швидкості обертання 1800÷7000 об/хв.

Реологічні властивості систем визначали на віскозиметрі “Reotest-2” за градієнта зсуву 145,8 с⁻¹. Електростабільність досліджували на приладі “ПЕР-1”, фільтрацію (см³/30 хв) – на приладах ВМ-6 та ПФП-200. Стійкість емульсій оцінювали за температури 20 і 90 °С за зміною співвідношення фаз з часом або розшарування систем.

Результати досліджень та їх обговорення

В емульсіях ПАР виконують роль емульгатора, стабілізатора чи поєднують у собі обидві функції одночасно.

За однією з теорій, в основі легкого і швидкого утворення емульсії є здатність ПАР знижувати міжфазовий натяг (σ) на межі поділу фаз. У зв’язку з цим перш за все ми узагальнили результати досліджень міжфазового натягу розчинів різних ПАР на межі з повітрям і протилежними за фільністю рідкими фазами. З рис.1, на якому зображено міжфазовий натяг розчинів ПАР у дизельному паливі на межі поділу з дистильованою водою, видно, що найбільшу поверхневу активність мають емультал та укрामін, дещо нижчу гідрофуз, СГ та ЕС-2. Такі відмінні значення міжфазового натягу і, відповідно, критичної концентрації міцелоутворення можна пояснити впливом хімічної будови емульгаторів на орієнтацію їхніх молекул в адсорбційному шарі, а також на роботу адсорбції полярних груп, тобто енергію гідратації гідрофільних груп на межі поділу фаз.

Найбільшу схильність до гідратації мав емультал. Наявність у його структурі третинної аміногрупи з яскраво вираженими основними властивостями надають емульталу максимальної здатності до зниження міжфазового натягу. Це зумовлено високою електронною густиною на атомі азоту за рахунок алкільних радикалів, які підсилюють електродонорний характер амінової

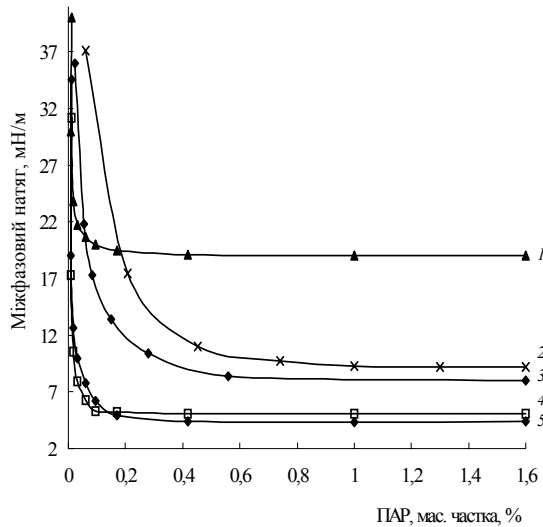


Рис. 1. Ізотерми поверхневого натягу розчинів ПАР у дизельному паливі на межі з дистильованою водою: 1 – суміш гудронів рослинних і тваринних жирів, 2 – ЕС-2, 3 – гідрофуз, 4 – украмін, 5 – емульта

групи, що дає змогу активно й міцно зв'язувати протони води.

Децю нижчу активність мали украмін і нафтохім, які є амідними сполуками з послабленою основністю внаслідок зниження електронної густини на атомі азоту, тобто погіршеною здатністю до зв'язування протонів водню H^+ .

Молекули ЕС-2 не лише мали чітко виражену дифільну структуру, а й через відтягування електронної густини з бензольного кільця, зв'язаною з ним електрофільною нітрогрупою, та об'ємність замісників формували розріджений адсорбційний шар з підвищеним міжфазовим натягом.

Олійнорозчинні СГ, фузи, гідрофузи чи концентрат фосфатидний у своєму складі містили естери – гліцериди та фосфатиди. Вони не мають високої поверхневої активності, а отже, і емульгуючої здатності. Проте завдяки гідрофобним вуглеводневим радикалам кислот вони сорбуються на межі поділу фаз і забезпечують сформованій мікрогетерогенній структурі високу стабільність.

Поведінка фосфоліпідів на межі поділу фаз істотно залежить від фосфатної групи, що розташовується між функціональними групами, наприклад холіну $(-CH_2CH_2N^+(CH_3)_3)$ чи коламіну $(-CH_2CH_2NH_2)$, та жирнокислотними залишками насичених і ненасичених одноосновних карбонових кислот. Останні не виявляють помітного впливу на орієнтацію фосфатидів і структуру поверхневого шару, тоді як фосфатна група завдяки водневим зв'язкам й міжмолекулярній взаємодії формує на міжфазовій поверхні міцний адсорбційний шар з вертикальною орієнтацією молекул [8].

Як і слід було чекати, за наявності ПАР, які забезпечують низький міжфазовий натяг, процеси емульгуван-

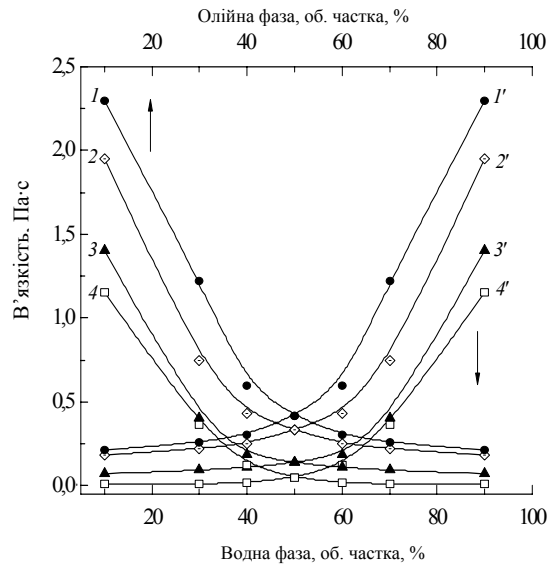


Рис. 2. Залежність в'язкості емульсійних систем від концентрації водної (1–4) та олійної (1'–4') фаз при 2%-му вмісті емульгаторів. Тут і на рис. 3: 1 – гідрофуз, 2 – емульта, 3 – катіонний жир, 4 – нафтохім-3

ня води у вуглеводневих розчинах або дисперсіях цих ПАР проходили легко і швидко. Так, емульсії на основі емульта, нафтохіму-3, катіонного жиру Р-1, ЕС-2 на відміну від фосфатидів, які потребують тривалого й інтенсивного перемішування, готували впродовж 2–5 хв за швидкості перемішування 500–1700 об/хв. Разом з тим агрегативна і седиментаційна стійкості цих систем істотно відрізнялися і залежали не лише від хімічної природи емульгатора-стабілізатора, а й від їх вмісту в розчині, співвідношення фаз та умов приготування емульсій. З метою встановлення факторів стабілізації ми отримали численні емульсійні композиції в широкому діапазоні співвідношення об'ємної частки водної і олійної фаз – 90/10–10/90 %, за об'ємної частки емульгаторів-стабілізаторів 1–3 %, що значно перевищує критичну концентрацію міцелоутворення (ККМ).

З'ясовано, що за низького вмісту емульгаторів ступінь екранування гідрофільного ядра неполярними вуглеводневими радикалами молекул ПАР недостатня для стабілізації емульсій, що призводить до коалесценції крапель водної фази і в остаточному підсумку – до руйнування системи. Так, інвертні емульсії дистильованої води (об'ємна частка 60 %) в дизельному паливі, утворені емультам (об'ємна частка 2 %) вже через 2–3 доби розшаровуються з повним розділенням фаз. Електростабільність як параметр, який характеризує стійкість дисперсних систем до фазового обернення і визначається величиною напруги на електродах при протіканні між ними певного за величиною електричного струму (E), різко зменшувався від 300 до 10 В.

Емульсії на мінералізованій воді були стійкіші і зберігали високу седиментаційну та агрегативну стійкості впродовж понад 30 діб. Не зважаючи на різке збільшення електропровідності водної фази, електро-

стабільність емульсії залишалася високою – 220 В, що вказує на ущільнення адсорбційного шару молекулами емульталу і надійне екранування іонів хлориду кальцію.

Подібну поведінку реєстрували і для емульсій на основі Р-1 при співвідношенні об'ємних часток фаз вода/олія 60/40 %. Електростабільність сольових систем порівняно з дистильованою водою також дещо знижувалася (від 230 до 150 В), проте агрегативна стійкість залишалася високою, а седиментаційна навіть підвищувалася – відділення вуглеводню впродовж 3 місяців становила 7–9 %.

На відміну від розглянутих ПАР фосфатиди олій мали слабку емульгуючу здатність, проте на міжфазовій поверхні вони утворювали гелеподібні адсорбційні шари, які надійно екранували дисперсну фазу від коалесценції, на що вказують найвищі показники електростабільності як у системах на дистильованій воді, так і в разі додавання у водну фазу мінеральних солей.

Введення мінералізованих розчинів в емульсійні системи на основі ЕС-2 забезпечило підвищення електростабільності інвертних систем унаслідок створення міцного стабілізаційного шару з молекул емульгатора навколо глобул води і, відповідно, це сприяло зростанню агрегативної та седиментаційної стійкості систем.

Протилежна поведінка відносно впливу мінералізації на стабільність емульсій властива системам на основі нафтохіму-3. Порівняно стійкі емульсії дистильованої води у вуглеводнях ($E = 190$ В), малостійкі за наявності солей (40–50 В). Хоча повного руйнування емульсії не спостерігали, вже через 20 діб відділялося понад 25 % вуглеводневої фази. На нашу думку, мінералізація водної фази змінює структурно-реологічні показники емульсії. Зокрема, в разі введення в емульсійні системи на основі нафтохіму-3 та фосфатидів водних розчинів CaCl_2 в'язкість зменшувалася і послаблювала цим самим структуру захисного міжфазового шару.

У системах на основі катіонного жиру, емульталу, ЕС-2 відбувалися протилежні зміни: в'язкість і тиксотропія підвищувалися внаслідок зміцнення адсорбційного шару ПАР на межі поділу фаз. Тобто робота адсорбції ПАР, яка є енергетичним бар'єром проти сил зчеплення, переважала їх десорбцію в об'єм будь-якої із фаз. Крім того, за таких умов зростала поверхнева активність ПАР, яка сприяла поліпшенню емульгування водної фази, формуванню дрібніших за розмірами глобул води і, як наслідок, підвищенню стійкості емульсії. Системи стабільні й за підвищеної температури – 90 °С, що обумовлено низьким об'ємним коефіцієнтом термічного розширення водної фази, а також істотним потоншенням і, відповідно, підвищенням міцності структури вуглеводневих прошарків насичених молекулами емульгатора, чого не можна спостерігати в емульсіях на дистильованій воді [9]. Проте з часом тонкі адсорбційно-сольватні прошарки, створені емульталом чи ЕС-2, проривали, оголені крапельки води коалесціювали і система розшаровувалася.

Порівняно з вищерозглянутими синтетичними ПАР фосфатиди мали найбільшу структуротвірну здатність, про що переконливо засвідчують дослідження, результати яких наведені на рис. 2.

Привертають увагу системи на основі катіонного жиру, в'язкість яких хоча і нижча, але стійкість в часі висока. На нашу думку, агрегативна стійкість цієї емульсійної системи забезпечується саме термодинамічними факторами, зокрема формуванням міцних сольватних оболонок, під час перекривання яких створюється осмотичний тиск, а з ним і тиск відштовхування (тиск розклинювання), який запобігає коагуляції як з часом, так і за підвищення температури до 85–90 °С. Не менш важливим є і ентропійний фактор стабілізації – результат рівномірного розподілу дисперсної фази по всьому об'єму системи. Зростання ентропії зумовлене, з одного боку, низьким міжфазовим натягом і легким диспергуванням водної фази, а з іншого – високою структурною організацією. Сферичні зворотні міцели, утворені молекулами катіонного жиру у вуглеводневих розчинниках, активно солнобілизують додану воду, при цьому збільшуються в розмірах і змінюють кривизну поверхні. Стійкість же систем на основі фосфатидів олій визначається кінетичним фактором, ключовим критерієм якого є структурно-механічний фактор стабілізації. Як згадувалося, рослинні фосфатиди формують на межі поділу фаз гелеподібні адсорбційно-сольватні шари, які мають високу пружність та механічну міцність. Стабілізація гелеподібними шарами підвищує стійкість системи аж до повної фіксації її часточок.

Отже, на основі одержаних експериментальних результатів можна констатувати, що за емульгуючою здатністю досліджені ПАР розміщуються у ряд (за спаданням) емультал > укрामін > катіонний жир > нафтохім > ЕС-2 > фосфатиди. Водночас за структуротвірною ефективністю вони утворюють майже протилежний ряд: фосфатиди > ЕС-2 > катіонний жир > укрामін > емультал > нафтохім. Якість і швидкість приготування, а також стійкість емульсії головним чином залежать від прояву, спрямованості й співвідношення цих факторів.

Подальша робота була спрямована нами на поліпшення емульгуючої здатності рослинних фосфатидів додаванням до інвертних емульсій на їх основі співемульгаторів з кращою поверхневою активністю. Системи готували у такій послідовності: співемульгатори розчиняли у вуглеводневій фазі, до якої під час інтенсивного перемішування поступово доливали воду чи водні розчини мінеральних солей заданої концентрації. Потім для створення змішаного адсорбційно-сольватного шару на межі поділу фаз, який би надійно екранував глобули води і забезпечував підвищену стійкість емульсії, до системи додавали гідрофуз чи фуз з попередньо розрахованою концентрацією фосфатидів і перемішували протягом 10 хв. до утворення якісних стабільних емульсій.

Таблиця 1. Склад і властивості емульсійних систем на основі фосфатидів олій та співемульгаторів

Співемульгатор, об. частка, %	Додана водна фаза (CaCl ₂ –10 %), об. частка, %	Олійна фаза, (диз. паливо), об. частка, %	Тип емульсії, консистенція	Густина, кг/м ³	В'язкість, Па·с	Електро- стабільність, В	Відділення вуглеводню через добу, об. частка, %.
Відсутній	17,1	62,9	Зворотна, текуча	908	0,021	>500	9
	26,8	53,2	Зворотна, легко текуча	932	0,25	>500	3
	36,5	43,5	Те саме	956	0,44	370	0
	46,2	33,8	Зворотна, рухлива	980	0,88	260	0
	56,0	24,0	Те саме	1043	1,45	160	0
	75,3	4,70	Зворотна, нетекуча	1050	3,70	80	0
Емультал	16,6	62,4	Зворотна, текуча	909	0,024	>500	35
	26,3	52,7	Зворотна, легко текуча	933	0,23	490	2
	36,0	43,0	Те саме	957	0,42	390	0
	45,6	33,4	Зворотна, рухлива	980	0,85	300	0
	55,5	23,5	Те саме	1044	1,50	195	0
	74,8	4,20	Зворотна, нетекуча	1051	3,55	100	0
Нафтохім-3	16,6	62,4	Зворотна, текуча	909	0,015	>500	7
	26,3	52,7	Зворотна, легко текуча	933	0,20	420	2
	36,0	43,0	Те саме	957	0,39	330	0
	45,6	33,4	Зворотна, рухлива	980	0,73	260	0
	55,5	23,5	Те саме	1044	1,25	150	0
	74,8	4,20	Зворотна, нетекуча	1051	3,20	70	0
Катіонний жир	16,6	62,4	Зворотна, текуча	909	0,02	>500	8
	26,3	52,7	Зворотна, легко текуча	933	0,24	450	2
	36,0	43,0	Те саме	957	0,38	370	0
	45,6	33,4	Зворотна, рухлива	980	0,78	270	0
	55,5	23,5	Те саме	1044	1,35	155	0
	74,8	4,20	Зворотна, нетекуча	1051	3,40	75	0

Примітка. Фосфатиди, зв'язана вода, олія та співемульгатор співвідносяться в емульсіях відповідно як 3 : 12 : 5 : 1, об. часток, %.

Отримані результати сумісного використання фосфатидів і співдетергентів підтвердили справедливість задуму – всі емульсії готувалися легше і швидше. При цьому, як випливає з табл. 1, електростабільність і, відповідно, агрегативна стійкість систем підвищувалися. Проте седиментаційна стійкість залишалася майже незмінною. Це вказує на те, що визначальним є стеричний фактор стабілізації досліджуваних інвертних емульсій, який забезпечується фосфатидами рослинних олій.

Додатковими можливостями регулювання властивостей інвертних систем є введення до їх складу вискодисперсних наповнювачів: бариту, крейди, бентонітової глини тощо [5].

З урахуванням вищевикладеного можна констатувати, що незалежно від природи стійкі емульсії утворюються за концентрації ПАР, що перевищує ККМ. Підвищення стійкості емульсійно-суспензійних систем досягається додатковим уведенням як співемульгаторів, так і вискодисперсних наповнювачів або водних розчинів солей, що супроводжується істотним збільшенням густини.

Високі густини технологічних розчинів, особливо на пізніх стадіях розроблення нафтогазоконденсатних родовищ, коли пластові тиски значно менші від нормального гідростатичного тиску, часто перешкоджають використанню розглянутих стабільних систем на практиці. З метою зменшення густини емульсій при збереженні стійкості систем у подальшій роботі ми використали газонаповнені скляні мікросфери з середньою питомою вагою 200 кг/м^3 .

Приготування цих перспективних емульсійно-суспензійних систем проводили у двох напрямках. За першим з них вихідні системи з максимальною концентрацією мікросфер поступово розводили вуглеводнями. За другим – мікросфери вводили в попередньо приготовлену емульсію заданих складу і властивостей.

Експериментальними дослідженнями встановлено, що прямі емульсії на основі рослинних фосфатидів мають низькі структурно-механічні властивості й незалежно від методу додавання до них мікросфер майже миттєво розділялися з відшаруванням понад 80 % їх у верхньому шарі.

Зрозуміло, що у зворотних емульсіях мікросфери, маючи мозаїчну структуру поверхні з переважною більшістю гідрофільних центрів, активно приєднують полярні групи дифільних ПАР, споріднюючись таким чином вуглеводневими радикалами з неполярним середовищем. При концентрації ПАР, меншій за ККМ, адсорбційно-сольватний шар навколо твердих часточок ненасичений, а отже, як показано вище, порушується цілісність системи і спостерігається її миттєве розшарування як в результаті конкуренції за молекули емульгатора між водною фазою та наповнювачем, так і через незахищеність поверхні поділу мікросфера/емульсія емульгатором. Із збільшенням об'ємної частки емульгатора до 0,01–0,05 % при постійному

співвідношенні фаз вода/олія 58/42 і поступовому введенні близько 50 % мікросфер спостерігали миттєве відділення об'ємної частки водної фази лише 8–10 % і далі 25 %. Очевидно, за таких умов ПАР заемульговує лише приблизно 4 % води, яка утримує газонаповнені часточки у своєму об'ємі, інша ж частина води відділяється у вигляді окремої фази. Подальше підвищення вмісту емульгатора до 0,1–0,5 % призводило до повного заемульговування води (водна фаза не відділялася), проте структурованість систем була слабкою і основна маса мікросфер, не утримуючись в об'ємі, спливала разом із сорбованою на поверхні емульсією. Інша частина емульсії внаслідок низької структурованості також розшарувалася на олійну фазу та емульсію із залишковою кількістю тонкодисперсних газонаповнених мікросфер.

Нарешті, утримання мікросфер і відсутність візуального розшарування дисперсії спостерігали за концентрації емульгаторів ≥ 1 %. Однак вимірювання густини свіжоприготовлених суспензій з вмістом мікросфер 19,7 % у різних частинах систем вказує на невелике, проте закономірне збільшення густини при переході від верхнього (789 кг/м^3) до середнього (804 кг/м^3) і нижнього (810 кг/м^3) шарів, що засвідчує наявність повільного відшарування газонаповнених мікросфер.

З урахуванням викладеного та результатів реологічних досліджень інвертних емульсій ми дійшли висновку, що тверді мікросфери утримуються в об'ємі завдяки утворенню тиксотропної структури. За умов її формування системи зберігають текучість аж до концентрації мікросфер 70 %. Подальше їх введення призводить до втрати рухливості, а потім і пластичності систем з утворенням при об'ємній частці мікросфер близько 80 % пухкої розсипчастої маси. Додавання до такої концентрованої суспензії вуглеводневих розчинників спричинює руйнування вуглеводнями адсорбційно-сольватного шару ПАР і структури системи в цілому, внаслідок чого, незважаючи на відновлення текучості, навіть за умов додаткового інтенсивного перемішування, утворені системи є нестабільними й досить швидко поділяються на окремі фази.

Інакше поводити системи під час введення мікросфер у попередньо приготовлену емульсію заданого складу. Сферичні попередньо гідрофобізовані тонкодисперсні наповнювачі, маючи високий коефіцієнт розтікання, легко і рівномірно розподілялися по усьому об'єму структурованої системи, зберігали її цілісність і стійкість протягом тривалого часу. Наповнення емульсій мікросферами підвищувало в'язкість і, відповідно, структурованість та міцність систем, що переконливо підтверджується результатами, які наведені на рис. 3 і 4. Як і очікувалось, в'язкість системи в цілому є величиною адитивною і складається з в'язкості вихідної емульсії та в'язкості, зумовленої уведенням мікросфер. Проте вона залежить не лише від концентрації мікросфер, а й від їх дисперсності.

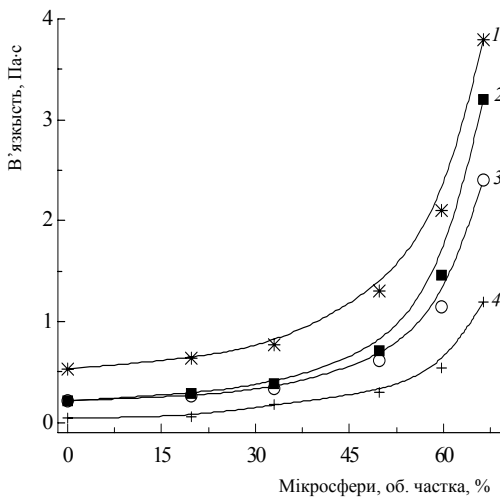


Рис. 3. Залежність в'язкості інвертних дисперсій від концентрації мікросфер і природи емульгаторів

Як випливає з рис. 3, зі збільшенням питомої поверхні часточок в'язкість і статичне напруження зсуву закономірно збільшуються. Симбатно зростанню в'язкості підвищувалася і електростабільність, досягаючи при об'ємній частці 43–66 % граничних величин (рис. 4). Очевидно, за таких умов досягається максимальна фіксація мікросфер в адсорбційно-сольватному шарі ПАР. Це дуже добре прослідковується на емульсіях, утворених емульталом і катіонним жиром.

В емульсіях, стабілізованих гідрофузом чи фузом (рис. 4, 1), при додаванні мікро-сфер електростабільність змінювалася вже мало, оскільки система гранично структурована фосфатидами і додаткове введення мікросфер істотних змін не вносило.

Отже, для забезпечення високої стабільності й стійкості полегшених емульсійно-суспензійних систем у часі мікросфери треба вводити у готову зворотну емульсію із сформованою об'ємною структурою.

Для кількісного з'ясування кінетики перебігу процесу розшарування та розподілення газонаповнених часточок у полегшеній емульсійно-суспензійній системі досліджували фізико-хімічні властивості кожного окремо взятого шару. Отримані результати зведені в табл. 2. Як видно з цієї таблиці вихідна система складається з, об'ємних часток води 47,94, олії 31,86, емульгатора 0,5 і мікросфер 19,7 %. Густина цієї емульсії становить 972 кг/м³. Після уведення скляних мікросфер радіусом 3–85 мкм і середньою густиною 200 кг/м³, густина полегшених інвертних дисперсій (ПД) зменшилася до 825 кг/м³. При цьому ефективна в'язкість її дорівнювала 180 мПа·с.

Відстоювання за статичних умов протягом 1–30 діб призвело до часткового поступового розшарування дисперсій з утворенням трифазової системи, верхній та нижній шари якої представлені емульсійно-суспензійною системою, а середній – олійною фазою (дизельне паливо) з частковим включенням мікросфер.

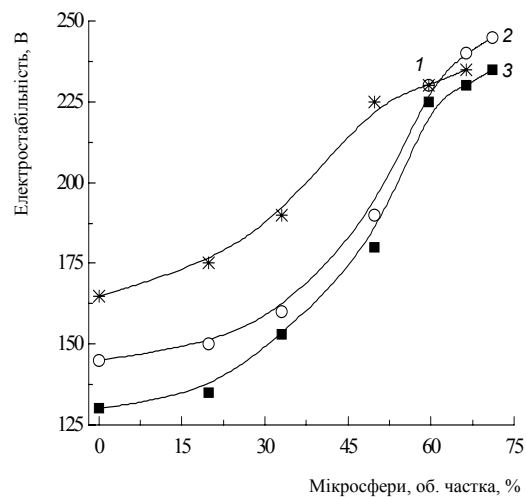


Рис. 4. Залежність електростабільності інвертних дисперсій від концентрації мікросфер при мінералізації водної фази CaCl₂ –10 % та 2%-му вмісті емульгаторів: 1 – гідрофуз, 2 – катіонний жир, 3 – емультал

Об'єм і густина кожного шару, а також розподіл в них мікросфер визначали за такими рівняннями:

$$V_2 = \frac{V_1(\rho_3 - \rho_1)}{\rho_3 - \rho_2}, \quad V_2 = \frac{V_1(\rho_1 - \rho_2)}{\rho_3 - \rho_2};$$

де V_1, ρ_1 – об'єм і густина емульсійно-суспензійної системи; V_2, ρ_2 – об'єм і густина емульсії; V_3, ρ_3 – об'єм і густина мікросфер.

Отримані експериментальні дані та результати розрахунків зведені в табл. 3.

Детальний аналіз окремих фаз, що утворилися через 30 діб після приготування інвертної емульсійно-суспензійної системи, показав, що, як і очікувалося, найменшу густину (635 кг/м³) та найбільшу в'язкість (710 мПа·с) мав верхній шар (об'ємна частка 20 %) з максимально можливою щільністю упаковки сферичних твердих часточок (79 %) та середньою їх величиною (30,7 мкм). Найбільший обсяг (об'ємна частка 65 %) становив нижній шар густиною 878 кг/м³, з мінімальним вмістом мікросфер 15 %, середньочисельний радіус яких дорівнював 12,69 мкм. До того ж розподіл в ньому мікросфер за густиною у трьох відібраних частинах мав такі значення: 930, 871 і 835 кг/м³, тобто, незважаючи на візуальну однорідність і стійкість, процес розподілу мікросфер за дисперсністю продовжувався. На наявність газонаповнених часточок вказує і зменшення густини середньої олійної фази до 800 кг/м³ (вихідне дизельне паливо – 830 кг/м³).

Результати детальнішого дисперсного аналізу мікросфер у вихідній суспензії і її складових після розшарування через 30 діб, які наведені в табл. 3, підтверджують полідисперсність мікросфер (3–85 мкм) та їх седиментаційний розподіл у структурованій в'язкій емульсії. З рис. 5, на якому зображена гістограма розподілу мікросфер за дисперсністю, видно, що щільність мікросфер в емульсійно-суспензійній системі зростала від верхнього шару до нижнього, а їх середньостатистичний радіус, навпаки, зменшувався. При

Таблиця 2. Властивості вихідної суспензії та її складових після розшарування

Система або її складові	Час розшарування, діб	Властивості системи та її складових						
		Емульсійно-суспензійна система			Емульсія		Мікросфери	
		V, мл	ρ , кг/м ³	η , Па·с	V, мл	ρ , кг/м ³	V, мл	ρ , кг/м ³
Вихідна суспензія	0	100	825	0,18	80,3	979	19,7	200
Верхній шар	1	15	704	0,58	9,7	981,3	5,30	196,5
Середній шар	1	6	805	0,009	5,85	820	0,15	200
Нижній шар	1	79	838	0,18	64,73	987,1	14,27	163,5
верх	1	26	825	0,18	21,12	987,1	5,21	166,7
середина	1	26	837	0,18	21,53	987,1	4,80	164,5
низ	1	27	853	0,18	22,07	987,1	4,26	159,2
Верхній шар	3	17	680	0,61	10,47	983,7	6,53	193,1
Середній шар	3	10	810	0,009	9,84	820	0,16	200
Нижній шар	3	73	855	0,20	61,38	991,8	11,62	130
верх	3	24	835	0,20	19,84	991,8	4,50	142,4
середина	3	24	847	0,20	20,21	991,8	4,12	137,4
низ	3	25	883	0,20	21,33	991,8	3,00	110,4
Верхній шар	10	17	665	0,65	10,15	985,7	6,85	189,8
Середній шар	10	13	810	0,009	12,80	820	0,20	200
Нижній шар	10	70	860	0,24	59,34	995,2	10,66	105,5
верх	10	23	840	0,24	19,17	995,2	4,16	125,5
середина	10	23	851	0,24	19,50	995,2	3,83	117,5
низ	10	24	890	0,24	20,67	995,2	2,67	73,4
Верхній шар	18	18	655	0,70	10,51	986,6	7,49	189,5
Середній шар	18	14	800	0,009	13,55	820	0,45	200
Нижній шар	18	68	867	0,25	58,28	995,8	9,72	92,3
верх	18	22	838	0,25	18,56	995,8	4,10	125,0
середина	18	23	865	0,25	19,35	995,8	3,32	101,7
низ	18	23	900	0,25	20,37	995,8	2,30	50,2
Верхній шар	30	20	635	0,71	11,17	987,7	8,83	188,8
Середній шар	30	15	805	0,009	14,64	820	0,36	200
Нижній шар	30	65	878	0,26	56,62	996,3	8,38	88,5
верх	30	21	835	0,26	17,66	996,3	4,01	123,9
середина	30	22	871	0,26	18,66	996,3	3,01	93,5
низ	30	22	930	0,26	20,30	996,3	1,36	48,00

Таблиця 3. Результати дисперсного аналізу мікросфер у вихідній суспензії та її складових після розшарування через 30 діб

Система або її складові	Середньочисельний радіус	Середній об'ємповерховий радіус	Середньоваговий радіус	Коефіцієнт полідисперсності	Питома поверхня
Вихідна суспензія	20,37	36,13	42,47	0,48	0,080
Верхній шар	30,70	40,50	45,00	0,68	0,074
Середній шар	15,03	20,26	23,44	0,64	0,146
Нижній шар	12,69	29,51	39,20	0,32	0,102

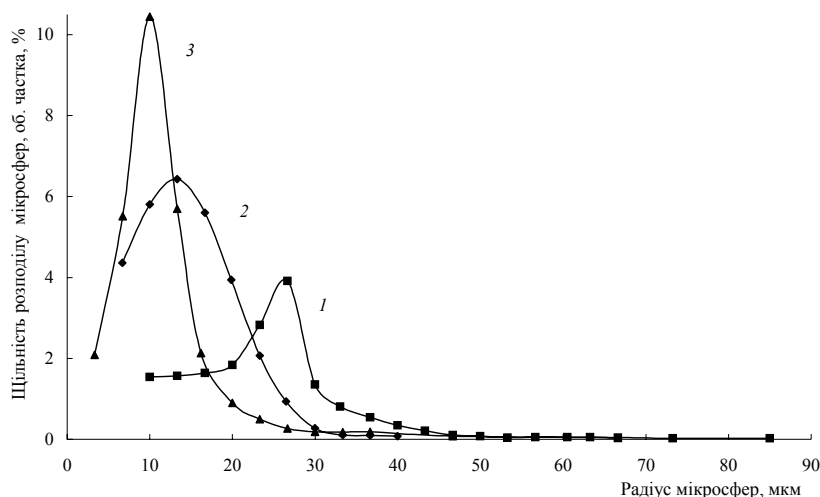


Рис. 5. Гістограма розподілення мікросфер за дисперсністю: 1 – верхній, 2 – середній, 3 – нижній шари

цьому в ділянці максимальної щільності їх розміри зменшувалися від 26 мкм у верхньому шарі до 13 мкм у середньому шарі і 10 мкм у нижньому. Це вказує на повільний, але постійний рух часточок. Динаміка руху безпосередньо пов'язана з в'язкістю емульсії та розмірами мікросфер. За сталої величини в'язкості зі збільшенням розміру газонаповнених часточок швидкість їх відшарування зростала. Тому цілком зрозуміло, що у верхньому шарі суспензії концентрувалися найгрубіші часточки діаметром 25–85 мкм (рис. 5, 1). Проте зі збільшенням поверхні частинок у концентрованих системах зростала ймовірність флотаційного зв'язування менших частинок, що й реєструється лівою гілкою кривої 1.

Найширшим за розподілом часточок за дисперсністю виявився нижній шар, розмір мікросфер в якому коливався в межах 3–70 мкм. Водночас цей шар характеризувався низьким коефіцієнтом полідисперсності, оскільки переважна більшість мікросфер, які входили до його складу, мала радіус 3–25 мкм (рис. 5, 3). Очевидно, невелика кількість мікросфер радіусом понад 30 мкм утримувалася поміж сольватних оболонок сформованої структури, яка після 30 діб залишалася стійкою і не зазнавала відчутних змін щодо розшарування – вуглеводень не відділявся та об'єми усіх шарів не змінювалися.

Висновки

1. Проведено аналіз хімічної будови і колоїдної структури численних ПАР у взаємозв'язку з особливостями поведінки їх в об'ємі розчинів і на межі поділу фаз вода/вуглеводень.

2. Створена низка композицій поверхнево-активних систем і досліджено їх структурно-реологічні властивості, зміни густини й стійкості в широкому діапазоні співвідношень фаз вода/вуглеводень (об'ємна частка 90/10–10/90 %) і об'ємних часток емульгаторів-стабілізаторів – 1,0–3,0 %.

3. Показано, що широкий спектр екологічно безпечних емульгаторів рослинного походження дає змогу створювати численні дисперсні системи з великим розмаїттям властивостей та можливістю цілеспрямованого регулювання їх густини, стійкості й структурно-реологічної поведінки, відповідно до конкретних умов їх використання.

1. Поп Г.С., Кухар В.П., Білик С.Ф., *Нафтова і газ. пром-сть України*, 1996, (2), 34–40.

2. Поп Г.С., Кучеровский В.М., Гереш П.А., *Технико-экономический анализ результатов воздействия технологических жидкостей на призабойную зону продуктивных пластов газоконденсатных месторождений*, Обз. информ., Сер. Разработка и эксплуатация газовых и газоконденсатных месторождений, М., ВНИИЭГазпром, 1995.

3. Орлов Г.А., Кендис М.Ш., Глуценко В.Н., *Использование обратных эмульсий в добыче нефти*, Обзор информ., Сер. Нефтепромышленное дело, Москва, ВНИИОЭНГ, 1986, Вып. 6.

4. Поп Г.С., Біленька В.І., *Катализ и нефтехимия*, 2000, (5/6), 1–9.

5. Поп Г.С., Біленька В.І., *Экотехнологии и ресурсосбережение*, 2002, (5), 38–44.

6. Тютюнников Б.Н., *Химия жиров*, Москва, Пищ. технология, 1974.

7. Арутюнян Н.С., Корнена Е.П., *Фосфолипиды растительных масел*, Москва, Агропром-издат, 1986.

8. Щипунов Ю.А., Драчев Г.Ю., *Коллоидн. журн.*, 1983, 45, (6), 1212–1217.

9. Вольфензон И.И., *Там же*, 1965, 27, (1), 8–13.

Надійшла до редакції 24.06.2005 р.

Получение поверхностно-активных систем и коллоидно-химические рычаги регулирования их свойствами

Г.С. Поп, В.І. Беленькая

*Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,
Украина, 02094 Киев, ул. Мурманская, 1; факс: (044) 573-25-52*

Проанализированы химическое строение и коллоидная структура поверхностно-активных веществ во взаимосвязи с особенностями поведения их в объеме растворов и на границе раздела фаз вода/углеводород. На их основе создан ряд поверхностно-активных эмульсий, а при введении твердых наполнителей – эмульсионно-суспензионных систем. Исследованы их структурно-реологические свойства, изменения плотности и стойкости. Показано, что фосфатиды растительных масел характеризуются высокой структурообразующей способностью, тогда как эмульгирующие свойства выражены слабее. Рассмотрены основные закономерности образования дисперсий, пути их приготовления, а также изучена кинетика распределения газонаполненных частиц.

Obtaining surface active systems and colloid-chemical levers controlling their properties

G.S. Pop, V.I. Bilenka

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of NAS of Ukraine,
1, Murmanskaya Str., Kyiv, 02094, Ukraine, Fax: (044) 573-25-52*

Chemical and colloid structure of surface-active agents in interconnection with particularities of their behavior in bulk solutions and at the “water/hydrocarbon” phase separation border-line were studied. A series of surface active emulsions was obtained on their basis with emulsive – suspension systems created in case of solid fillers being introduction. It was shown that phosphatides of vegetal oils have the greatest structure formation ability, while emulsifying characteristics appear to be a bit weaker. Main regularities of the dispersal systems creation and ways of their preparation were considered, and kinetics of the gas-filled particles distribution was studied.

Пропонується до впровадження

Нова технологія одержання ізопропілового спирту – високоефективного розчинника та екстрагента, замітника етилового спирту в ряді випадків –гідратацією пропену на полімерних протонопровідних мембранних катализаторах за температури 150–160 °С і тиску 2,0 МПа. Селективність процесу за ізопропіловим спиртом становить 100 %, продуктивність катализатора досягає 90 мг_{спирту}/(мг·екв·кат·год.). Розроблена технологія захищена Патентом України.

Тел. 559-04-95