

МІНІСТЕРСТВО ОХОРОНИ ЗДОРОВ'Я УКРАЇНИ  
ЗАПОРІЗЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ МЕДИКО-ФАРМАЦЕВТИЧНИЙ  
УНІВЕРСИТЕТ  
КАФЕДРА ФІЗКОЛОЇДНОЇ ТА АНАЛІТИЧНОЇ ХІМІЇ



Фізична та колоїдна хімія  
**МІКРОГЕТЕРОГЕННІ СИСТЕМИ**

Методичний посібник з дисципліни для викладачів

Запоріжжя

2026

УДК 544(072)

Ф50

*Затверджено на засіданні Центральної методичної Ради ЗДМФУ та  
рекомендовано для використання в освітньому процесі  
(протокол № 3 від « 26 » лютого 2026 р.)*

**Автори:**

*А.Г. Каплаушенко, А.І. Авраменко, Ю.Г. Самелюк, Д.В. Довбня,  
Д.Л. Усенко*

**Рецензенти:**

*Б.С. Бурлака* – професор кафедри технології ліків Запорізького державного медико-фармацевтичного університету, д-р фарм. наук, професор;

*Р.О. Щербина* - професор кафедри токсикологічної та неорганічної хімії Запорізького державного медико-фармацевтичного університету, д-р фарм. наук, професор.

**Фізична та колоїдна хімія. Мікрогетерогенні системи:**  
Ф50 методичний посібник для викладачів спеціальності І8 «Фармація» та «Технологія парфумерно-косметичних засобів» / А.Г. Каплаушенко, А.І. Авраменко, Ю.Г. Самелюк [та ін]. – Запоріжжя : [ЗДМФУ], 2026. - 101 с.

Навчально-методичний посібник складено відповідно до програми з фізичної та колоїдної хімії для проведення занять зі студентами вищих фармацевтичних навчальних закладів III-IV рівнів акредитації для спеціальностей І8 «Фармація» та «Технологія парфумерно-косметичних засобів» затвердженої наказом МОН. Методичний посібник побудовано виходячи із загальних тем фізичної та колоїдної хімії.

Методичний посібник призначений для використання при веденні занять з дисципліни «Фізична та колоїдна хімія»

**УДК 544(072)**

© Каплаушенко А.Г., Авраменко А.І., Самелюк Ю.Г.,  
Довбня Д.В., Усенко Д.Л., 2026

©Запорізький державний медико-фармацевтичний  
університет, 2026

## ЗМІСТ

ПЕРЕДМОВА .....	5
I. АКТУАЛЬНІСТЬ ТЕМИ.....	6
II. НАВЧАЛЬНІ ЦІЛІ ЗАНЯТТЯ.....	6
III. БАЗОВИЙ РІВЕНЬ ПІДГОТОВКИ. МІЖПРЕДМЕТНІ ІНТЕГРАЦІЇ ....	8
IV. ЗМІСТ НАВЧАЛЬНОГО МАТЕРІАЛУ .....	9
VI. ПЛАН І ОРГАНІЗАЦІЙНА СТРУКТУРА ЗАНЯТТЯ.....	9
VII. РІШЕННЯ ЗАДАЧ.....	11
<i>Приклади розв'язання завдань .....</i>	<i>11</i>
VIII. ТЕСТОВІ ЗАВДАННЯ.....	12
<b>АЕРОЗОЛІ.....</b>	<b>17</b>
<i>Класифікація аерозолів.....</i>	<i>17</i>
<i>Розмір і форма часток .....</i>	<i>19</i>
<i>Способи отримання аерозолів .....</i>	<i>20</i>
<i>Оптичні властивості.....</i>	<i>22</i>
<i>Молекулярно-кінетичні властивості .....</i>	<i>24</i>
<i>Агрегативная стійкість аерозолів .....</i>	<i>31</i>
<i>Практичне значення аерозолів .....</i>	<i>38</i>
<b>ПОРОШКИ.....</b>	<b>39</b>
<i>Класифікація порошків .....</i>	<i>40</i>
<i>Розміри часток.....</i>	<i>40</i>
<i>Способи отримання.....</i>	<i>41</i>
<i>Властивості порошків .....</i>	<i>42</i>
<i>Застосування порошків.....</i>	<i>46</i>
<i>Нанопорошки .....</i>	<i>47</i>
<b>СИСТЕМИ З РІДКИМ ДИСПЕРСІЙНИМ СЕРЕДОВИЩЕМ.....</b>	<b>50</b>
СУСПЕНЗІЇ.....	50
<i>Способи отримання суспензій .....</i>	<i>50</i>
<i>Властивості суспензій .....</i>	<i>50</i>
<i>Седиментаційна і агрегативная стійкість суспензій .....</i>	<i>51</i>
<i>Колоїдний захист .....</i>	<i>54</i>
<i>Застосування суспензій.....</i>	<i>59</i>
<b>ЕМУЛЬСІЇ .....</b>	<b>61</b>
<i>Класифікація і властивості емульсій .....</i>	<i>61</i>
<i>Методи встановлення типу емульсії.....</i>	<i>64</i>
<i>Агрегативна стійкість емульсій .....</i>	<i>65</i>

<i>Властивості емульгаторів. Гідрофільно-ліпофільний баланс</i> .....	67
<i>Звернення фаз емульсій</i> .....	73
<i>Способи отримання емульсій</i> .....	76
<i>Руйнування емульсій</i> .....	79
<i>Емульсійні плівки</i> .....	82
<i>Практичне застосування емульсій і емульгування</i> .....	82
<i>Біологічне значення емульсій</i> .....	84
<b>ПІНИ І ГАЗОВІ ЕМУЛЬСІЇ</b> .....	<b>85</b>
<i>Будова пін</i> .....	86
<i>Способи отримання</i> .....	87
<i>Стійкість пін</i> .....	88
<i>Стабілізація пін</i> .....	89
<i>Чинники, що впливають на стійкість пін</i> .....	91
<i>Властивості пін</i> .....	94
<i>Застосування пін</i> .....	94
Піноутворення і піни мають велике практичне значення. Утворення піни є позитивним чинником при пранні. За допомогою спінювання і подальшого видалення піни можна очищати деякі рідини від поверхнево-активних домішок, що містяться в них, переходять в піну .....	94
<i>Руйнування пін</i> .....	96
<b>РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА</b> .....	<b>98</b>

## ПЕРЕДМОВА

У фармацевтичній промисловості значна частина технологічних процесів ґрунтується на колоїдних явищах. Це пов'язано з тим, що більшість лікарських форм є дисперсними системами: серед них таблетки, гранули, порошки, емульсії, суспензії, гелі, пасти та золи. Розуміння особливостей таких систем є надзвичайно важливим, адже саме фізико-колоїдні властивості визначають їхню стабільність, швидкість вивільнення активних речовин і загальну ефективність лікування.

Біологічні об'єкти — від рослинних і тваринних тканин до біологічних рідин — являють собою складні багатоконпонентні розчини або гелеподібні системи. Біохімічні процеси, що забезпечують життєдіяльність організму, тісно пов'язані з поведінкою таких мікрогетерогенних структур. Тому знання фізико-колоїдної хімії є важливим інструментом для фахівців фармацевтичної галузі: воно допомагає пояснювати механізми дії лікарських засобів, оцінювати їхню стабільність та взаємодію з біологічним середовищем.

Навчально-методичні матеріали, присвячені властивостям дисперсних систем, є необхідним елементом якісної професійної підготовки студентів фармацевтичних спеціальностей. Майбутній провізор повинен орієнтуватися в цих питаннях як у біологічному контексті, так і в процесах розробки, виробництва та контролю лікарських препаратів.

Цей навчально-методичний посібник, створений викладачами кафедри фізико-колоїдної та аналітичної хімії, містить узагальнену теоретичну інформацію згідно з програмою дисципліни, а також запитання для самоконтролю, тестові завдання, приклади розв'язання типових задач і вправи для самостійної роботи. Окремий розділ присвячений лабораторним роботам, що виконуються під час практичних занять.

Посібник призначений для викладачів кафедри як методична основа для проведення практичних занять, а також може бути корисним студентам

спеціальностей «Фармація» та «Технологія парфумерно-косметичних засобів». Поданий матеріал спрямований на удосконалення навчального процесу, розширення теоретичних знань і розвиток практичних навичок роботи з колоїдними системами.

## I. АКТУАЛЬНІСТЬ ТЕМИ

Живі організми та біологічні рідини за своєю природою є високодисперсними системами, що зумовлює їх тісний зв'язок із колоїдно-хімічними процесами. Емульсії, суспензії, піни та інші мікрогетерогенні системи широко застосовуються у складі лікарських форм і парфумерно-косметичних засобів, що визначає необхідність їх вивчення у професійній підготовці провізорів і провізорів-косметологів.

Властивості мікрогетерогенних систем суттєво відрізняються від властивостей гомогенних розчинів низькомолекулярних сполук. Розгляд цих особливостей у межах даної теми забезпечує формування базових знань про будову, стабільність і поведінку дисперсних систем, необхідних для подальшого опанування дисципліни.

## II. НАВЧАЛЬНІ ЦІЛІ ЗАНЯТТЯ

Ознайомитися з основними методами утворення мікрогетерогенних систем. Знати область розмірів частинок таких систем. Мати загальні уявлення про стан проблеми, яка пов'язана зі стійкістю таких систем і факторами, які руйнують їх.

Необхідно знати:

Класифікацію окремих типів дисперсних систем за різними ознаками:

- дисперсних
- агрегатного стану
- міжфазної взаємодії

2. Аналізувати особливості окремих типів дисперсних систем, аерозолів, порошків, емульсій, паст, суспензій, пен.

3. Інтерпретувати основні молекулярно кінетичні, оптичні, електрокінетическіє властивості дисперсних систем.

4. Знати фактори стійкості мікрогетерогенних систем.

Необхідно вміти:

Визначати розмір часток мікрогетерогенних систем.

III. БАЗОВИЙ РІВЕНЬ ПІДГОТОВКИ. МІЖПРЕДМЕТНІ ІНТЕГРАЦІЇ

Дисципліни	Отримані навички
<b>Попередні :</b> Органічна хімія	Класифікувати органічні речовини за будовою та складом. Описувати властивості органічних речовин. Визначати функціональні групи.
Неорганічна хімія	Поняття про класи хімічних сполук, вміння розраховувати молекулярну масу складної речовини, концентрацію розчинів, визначати ступінь окиснення елемента в складній речовині, класифікувати хімічні реакції за механізмом.
<b>Наступні :</b> Біохімія, Технологія лікарських та парфюмерно-косметичних засобів Фармацевтична хімія	Теорія розчинів.

#### IV. ЗМІСТ НАВЧАЛЬНОГО МАТЕРІАЛУ

1. Аерозолі
2. Порошки
3. Суспензії
4. Емульсії
5. Піни і газові емульсії

#### VI. ПЛАН І ОРГАНІЗАЦІЙНА СТРУКТУРА ЗАНЯТТЯ

№п.п.	Етапи заняття	Час	Види контролю	Способи навчання
1	Підготовчий етап	10%		Підручники, лекції, навчально-методичні посібники, тести,
1а	Організаційні заходи	1 хв.		
1б	Постановка навчальних цілей і мотивацій	1 хв.		
1в	Контроль вихідного рівня знань	5 хв.	Усне опитування	
2	Основний етап	80%		Підручники, лекції, навчально-методичні посібники, протокол лабораторної роботи, приклад
2а	Обговорення понять пов'язаних з мікрогетерогеннімі системами	20 хв.	Усне опитування	
2б	Рішення задач	10 хв.	Усне опитування	

				розв'язання задач, комп'ютери, лабораторне обладнання
2в	Контроль кінцевого рівня знань	20 хв.	Тестування	Комп'ютерни й клас
2г	Контроль кінцевого рівня знань	22 хв.	Усне опитування	
3	Заключний етап	10%		
3а	Перевірка і підпис протоколів лабораторних робіт			
3б	Аналіз успішності студента на занятті	2 хв.	Оголошується загальна оцінка студента	
3в	Інформування студентів про тему наступного заняття. Завдання до самостійної роботи	5 хв.		

## VII. РІШЕННЯ ЗАДАЧ

### *Завдання*

1. Оптична щільність суспензії сульфату барію дорівнює 0,68, стандартна суспензія концентрацією 0,002% по масі має оптичну щільність 0,58.

Визначити концентрацію суспензії сульфату барію.

2. оптична щільність суспензії сульфату свинцю дорівнює 0,32, оптична щільність стандартної суспензії з концентрацією 1,5 мг / л дорівнює 0,54.

Визначити концентрацію суспензії сульфату свинцю.

3. Оптична щільність SiO<sub>2</sub> в водній суспензії дорівнює 0,22, стандартна суспензія концентрацією 1,5 · 10<sup>-2</sup> % по масі має оптичну щільність 0,48.

Визначити концентрацію SiO<sub>2</sub> у водній суспензії.

### *Приклади розв'язання завдань*

Частинки порошку BaSO<sub>4</sub> сферичної форми осідають у водному середовищі на висоту 0,226 м за 1350 с. Щільність BaSO<sub>4</sub> і води відповідно 4,5 і 1 г / см<sup>3</sup>, в'язкість води 103Па · с. Визначити діаметр частинок порошку.

Рішення. За законом Стокса швидкість осідання частинок дорівнює:

$$u = \frac{2g(p-p_0)r^2}{9\eta}, \text{ звідки}$$

$$r = \sqrt{\frac{9 \cdot \eta \cdot u}{2 \cdot (p - p_0) \cdot g}} = \sqrt{\frac{9 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{0,0226}{1350}}{2 \cdot (4,5 - 1) \cdot 10^6 \cdot 9,8}} = \sqrt{0,22 \cdot 10^{-10}} = 0,47 \cdot 10^{-5} = 4,7 \text{ мкм.}$$

Активна поверхня аеросилу становить 300 м<sup>2</sup> на 1 м. Розрахувати скільки молекул еозину адсорбується на 1 м<sup>2</sup> аеросіла, якщо 1 г сорбенту адсорбує 4 мг барвника. М.м. еозину 677.

Рішення

Активна поверхня - максимальна площа поверхні частинок адсорбенту, яка може бути заповнена адсорбованим речовиною.

З умови задачі видно, що 1 м площі поверхні адсорбенту адсорбірує 4:300 = 0,0133 мг еозину, що становить:

$$N = \frac{m(\text{г})}{M(\text{г/моль})} \cdot N_{\text{А(1/моль)}} = \frac{1,33 \cdot 10^{-5}}{677} \cdot 6 \cdot 10^{23} = 1,179 \cdot 10^{16} \text{ молекул} = 1,179 \cdot 10^{16} \text{ молекул.}$$

## VIII. ТЕСТОВІ ЗАВДАННЯ

*Розмір частинок дисперсної фази в грубодисперсних системах:*

- A.  $10^{-3}$  -  $10^{-5}$  м;
- B.  $10^{-4}$  -  $10^{-6}$  м;
- C.  $10^{-7}$  -  $10^{-10}$  м;
- D.  $10^{-2}$  -  $10^{-7}$  м.

*В суспензіях дисперсна фаза:*

- A. рідка;
- B. газоподібна;
- C. тверда;
- D. колоїдна.

*Прикладом суспензії може бути:*

- A. бензол у воді;
- B. частинки глини у воді;
- C. туман;
- D. смог.

*Суспензії це системи:*

- A. нуклеофільні;

- В. гідрофільні;
- С. гідрофобні;
- Д. електрофільні.

*В медицині у вигляді суспензій використовують:*

- А.  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ;
- В.  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ;
- С.  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ;
- Д.  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ .

*В дерматології у вигляді суспензій використовують:*

- А. сулему ;
- В. кальцій фосфат;
- С. натрій хлорид;
- Д. сульфур.

*В емульсіях дисперсною фазою є:*

- А. порошок;
- В. рідина;
- С. газ;
- Д. туман.

*Прикладами емульсій є:*

- А. смог;
- В. нафта;
- С. золі;
- Д. мінерали.

*В організмі людини емульсії це:*

- А. холестерин в крові;
- В. жир в крові;
- С. полісахариди в крові;
- Д. колоїд в крові.

*Молоко це емульсія типу:*

A. в/м;

B. тверда речовина/в;

C. м/в;

D. газ/в.

*Емульгатором жиру в молоці є:*

A. кальцій;

B. фосфати;

C. цукор;

D. білок.

*Стабілізаторами жиру в кишечнику є:*

A. вода;

B. жовчні кислоти;

C. білки;

D. вуглеводи.

*Для внутрішнього застосування використовують емульсії типу:*

A. м/в;

B. ВМС/в;

C. в/м;

D. холестерин/в.

*Для зовнішнього застосування використовують емульсії типу:*

A. в/м;

B. натрій хлорид/м;

C. в/ВМС;

D. м/м.

*В аерозолях дисперсною фазою є:*

A. тверда речовина, рідина;

B. колоїди;

C. ВМС;

D. плазма.

*Токсичні аерозолі це:*

- A. туман, хмари;
- B. вугільний пил, тютюновий дим;
- C. піни, зависі твердих речовин;
- D. колоїди в газовому середовищі.

*Патогенні аерозолі містять:*

- A. мікроби, віруси;
- B. плазму, піну;
- C. дим, туман;
- D. ВМС.

*Переваги використання лікарських засобів у вигляді аерозолів:*

- A. розсіювання їх;
- B. глибоке проникнення в тканини;
- C. розшарування лікарської речовини;
- D. взаємодія із білками.

*В результаті високої дисперсності аерозолі:*

- A. погано змішуються;
- B. швидко випаровуються;
- C. швидко всмоктуються;
- D. погано розчиняються.

*Антракоз виникає внаслідок вдихання:*

- A. смогу;
- B. тютюнового диму;
- C. вугільного пилу;
- D. силіконового пилу.

*Для яких грубодисперсних систем характерна коалесценція?*

- A. Для емульсій;
- B. Для суспензій;
- C. Для порошків;

D. Для аерозолей с твердой дисперсной фазой (дымы).

*Виберіть речовину, яка оптимально стабілізуватиме емульсію типу “масло-вода.”*

A. казеїн

B. етанол

C. сульфат натрію

D. хлорид калію

E. бензол

*Кров містить як одну із складових частин еритроцити, розмір частинок яких має порядок  $10^{-6}$ м. До якого типу дисперсних систем (класифікація за ступенем дисперсності) слід віднести кров?*

A. мікрогетерогенна система

B. гомогенна система

C. грубодисперсна система

D. колоїднодисперсна система

E. гетерогенна система

*Який діапазон розмірів дисперсних частинок (у нанометрах) відповідає колоїдним (мікрогетерогенним) системам?*

A. більше 1000 нм

B. від 100 до 1000 нм

C. від 1 до 100 нм

D. від 0,1 до 100 нм

E. менше 1нм

*Що є основною причиною електрокінетичної та агрегативної стійкості ліофобних колоїдних систем?*

A. Низька в'язкість дисперсійного середовища

B. Високий осмотичний тиск

C. Велика поверхнева енергія частинок

D. Наявність сольватних (гідратних) оболонок навколо частинок

E. Електричний заряд дисперсних частинок та подвійний електричний шар (ПЕШ)

## ТЕОРЕТИЧНИЙ МАТЕРІАЛ ПО ТЕМІ ЗАНЯТТЯ

### МІКРОГЕТЕРОГЕННІ СИСТЕМИ

Багато основних операцій у фармацевтичній промисловості є по суті колоїдними процесами, а препарати, що виготовляються, у більшості своїй - дисперсні системи (таблетки, гранули, порошки, емульсії, суспензії, золи, гелі, пасти).

Рослинні і тваринні організми складаються з розчинів і холодців високомолекулярних з'єднань. Тому біохімія і медицина найтіснішим чином пов'язана з хімією дисперсних систем.

### АЕРОЗОЛІ

*Аерозолями* називають вільнодисперсні системи з газоподібним дисперсійним середовищем і дисперсною фазою, що складається з твердих або рідких часток. Відмінність аерозолів від ліозолів обумовлена, передусім, розрідженістю і меншою в'язкістю дисперсійного газового середовища. Тому броунівський рух в аерозолях відбувається набагато більше інтенсивно, а седиментація часток йде значно швидше, ніж в ліозолях. Інша істотна відмінність аерозолів від ліозолів полягає в тому, що в газовому середовищі не може відбуватися електролітична дисоціація і, отже, неможливе утворення подвійного електричного шару (ДЭС) з іонів навколо часток. У зв'язку з цими особливостями вчення про аерозолі розвивалося значною мірою самостійно своїми власними шляхами.

#### *Класифікація аерозолів*

Аерозолі класифікують по агрегатному стану дисперсної фази, по дисперсності і методам отримання. Виходячи з цього принципу, аерозолі ділять на *тумани(P/G)* - дисперсна фаза складається з крапельок рідини, *дими(T/G)* - системи з твердими частками і *пилу(T/G)* - системи з твердими, але більшими частками.

Слід мати на увазі, що часто на практиці «дим» означає систему, що виникає при згоранні палива і містить як тверді частки сажі і золи, так і рідкі частки продуктів перегонки палива і краплі води, що утворилися в результаті конденсації пари води. Дими, в яких частки дисперсної фази адсорбували значну кількість вологи з атмосфери, очевидно, є одночасно і димами, і туманами. Такі системи, волога, що особливо часто утворюється при великому змісті, в задимленій атмосфері над великими промисловими містами, називаються англійським терміном «смог»(smog - smoke(дим) + fog(туман)).

По дисперсності аерозолі з твердою дисперсною фазою розділяють на дими з частками від  $10^{-9}$  до  $10^{-5}$  м і пилу, розмір часток яких звичайний більше  $10^{-5}$  м. Тумани, як правило, складаються з досить великих крапельок розміром від  $10^{-7}$  до  $10^{-5}$  м.

За походженням системи з газовим дисперсійним середовищем розділяють, як і усі дисперсні системи, на диспергаційні і конденсаційні. Диспергаційні аерозолі, що утворюються при подрібненні твердих тіл або розпиленням рідин, як і ліозолі, отримані шляхом диспергування, мають досить великі частки і, як правило, полідисперсні. Аерозолі, отримані методом конденсації з пересиченої пари або в результаті хімічних реакцій, навпаки, зазвичай є високодисперсними системами з однорідними по розмірами частками. У таблиці 1 приведена класифікація аерозолів за вказаними ознаками.

Таблиця 1

Класифікація аерозолів

Назва системи	Тип системи	Розміри часток, м	Спосіб отримання
Дим	Т/Г	$10^{-9} - 10^{-5}$	конденсаційний
Пил	Т/Г	$>10^{-5}$	диспергаційний
Туман	Р/Г	$10^{-7} - 10^{-5}$	конденсаційний
Смог	Р, Т/Г	-	конденсаційний

Розрізняють аерозолі, що утворюються в земній атмосфері в результаті протікання різних природних процесів і отримані в результаті виробничої діяльності людини. Перші називаються *природними*, другі - *технічними*. Технічні аерозолі утворюються в процесі здобичі і переробки руд, вугілля, подрібнення матеріалів, виробництва цементу, спалювання палива і інших технологічних процесів.

#### *Розмір і форма часток*

Аерозолі охоплюють великий діапазон дисперсності, проте високо - і грубодисперсні аерозолі нестійкі. Перші - внаслідок частого зіткнення часток між собою і в замкнутій системі із стінками, другі - у зв'язку з великою швидкістю седиментації. Тому практично аерозолі займають область  $10^{-4}$  -  $10^{-7}$  м, як видно з приведених нижче значень (таблиця 2).

*Таблиця 2*

*Розміри часток деяких типових аерозолів*

Назва системи	Розмір часток, м
Туман( $H_2O$ )	$5 \cdot 10^{-7}$
Пил природний	$1 \cdot 10^{-6}$ - $1 \cdot 10^{-4}$
Спори і пилок рослин	$1 \cdot 10^{-6}$ - $1 \cdot 10^{-5}$
Шаруваті хмари	$1 \cdot 10^{-6}$ - $1 \cdot 10^{-5}$
Дошові хмари	$1 \cdot 10^{-5}$ - $1 \cdot 10^{-4}$
Туман( $H_2SO_4$ )	$1 \cdot 10^{-6}$ - $1 \cdot 10^{-5}$
Тютюновий дим	$1 \cdot 10^{-7}$ - $1 \cdot 10^{-6}$
Дим( $P_2O_5$ )	$5 \cdot 10^{-6}$ - $1 \cdot 10^{-6}$

Крива розподілу часток в аерозолі, тобто вміст в ній часток різних радіусів, залежить від походження аерозоля і процесів, що відбуваються в аерозолі після його отримання (агрегація, коалесценція, ізотермічна перегонка).

Форма часток аерозолів залежить від агрегатного стану речовини дисперсної фази. У туманах крапельки рідини шароподібні. У димах частки можуть мати найрізноманітнішу форму, наприклад, голчасту, пластинчасту, зіркоподібну. У димах частки можуть бути і складними агрегатами, тоді як в туманах зіткнення крапельок зазвичай призводить до коалесценції і утворення крапельок більшого розміру.

В результаті рихлості (пористості) часток аерозоля уявна щільність цих часток, визначена зазвичай прийнятими способами, часто значно менше щільності речовини, з якої вони складаються. Це можна бачити по значеннях щільності часток деяких димів, отриманих різними методами (таблиця. 3).

*Таблиця 3*

*Щільність часток в димах*

Речовина	Щільність $\rho \cdot 10^{-3}$ , кг/м <sup>3</sup>		Спосіб отримання диму
	істинна	що здається	
Золото	19.3	0.2-8.0	випар в дузі вольта
Ртуть	13.6	0.07-10.8	нагрівання в човнику
Оксид магнію	3.6	0.24-3.48	спалювання металевого магнію
Хлорид ртуті	5.4	0.62-4.3	нагрівання в човнику

Розмір і форму часток визначають за допомогою звичайної мікроскопії, ультра - або електронній мікроскопії.

#### *Способи отримання аерозолів*

Як і для ліозолів, способи отримання аерозолів діляться на *диспергаційні* і *конденсаційні*. Розглянемо найчастіше використовувані диспергаційні способи.

1. Розбризування *розчину стислим повітрям*. Цей спосіб один з найстаріших. Для його здійснення використовують пульверизатори різних конструкцій.

2. *Розбризування в електричному полі*. За цим способом аерозолі отримують таким, що розпилюванням речовини з пульверизатора, сполученого з одним з полюсів джерела електричної напруги. Аерозолі, що виходять, досить стійкі. Нині випускаються промислові апарати для отримання аерозолів лікарських речовин у такий спосіб.

3. *Розбризування за допомогою ультразвуку*. Цей метод дозволяє отримати аерозолі з високою концентрацією дисперсної фази. Його використовують для отримання аерозолів водних розчинів антибіотиків.

4. *Розбризування рідин ультрацентрифугою*. У такий спосіб можна отримувати аерозолі різних водних розчинів в значних об'ємах.

Диспергаційні методи лежать в основі отримання і використання багатьох важливих матеріалів і препаратів. Це, наприклад, отримання порошків шляхом помелу твердих матеріалів, розбризування форсунками рідкого палива (для інтенсифікації процесів горіння), отрутохімікатів для захисту рослин від шкідників, лаків і фарб при нанесенні захисних покриттів і так далі. У природі з виникненням аерозолів шляхом диспергування пов'язано утворення пилу.

Найважливішим фізичним методом отримання аерозолів є конденсація пари - наприклад, утворення туману. При зміні параметрів системи, зокрема, при пониженні температури, тиск пари може стати вище за тиск рівноважної пари над рідиною (чи твердим тілом) і в газовій фазі виникає нова рідка(тверда) фаза. В результаті утворюється туман(дим). Так отримують, наприклад, маскувальні аерозолі, що утворюються при охолодженні пари  $P_2O_5$ ,  $ZnO$  і інших речовин. Конденсаційне утворення аерозолів є причиною виникнення купчастих хмар, що містять краплі води, або пір'ястих, таких, що складаються з кристалів льоду в результаті їх гетерогенного зародження на

порошинках і мікрокристалах солі. Такі мікрокристали утворюються при висиханні найдрібніших бризок морської води і піднімаються на велику висоту конвекційними потоками повітря.

Хімічні реакції, при яких можливе утворення аерозолів, можуть мати найрізноманітніший характер. Так, в результаті окислення при згоранні палива утворюються димові гази, що містять продукти з дуже малим тиском пари. Змішуючись з холоднішим повітрям, ці продукти конденсуються і утворюють паливний дим. Дими виходять також при згоранні фосфору ( $P_2O_5$ ), при взаємодії газоподібних аміаку і хлороводню ( $NH_4Cl$ ) в результаті фотохімічних реакцій, наприклад, при освітленні вологого хлору (туман хлористоводневої кислоти). Окислення металів на повітрі, що відбувається при різних металургійних і хімічних процесах, дуже часто супроводжується утворенням димів, що складаються з оксидів металів, наприклад,  $ZnO$ ,  $MgO$  і так далі. Стійкі тумани можуть давати в суміші з повітрям такі речовини, як  $SO_3$  і  $HCl$ . Нарешті, дим утворюється при зіткненні з вологим повітрям  $AlCl_3$  - утворюється високодисперсний  $Al(OH)_3$ .

#### *Оптичні властивості*

Оптичні властивості аерозолів підкоряються, загалом, тим же законам, що і оптичні властивості ліозолів. Так, світлорозсіювання аерозолів описується рівнянням Релея

$$I_p = 24\pi^3 \left( \frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2 \frac{v^2}{\lambda^4} I_0,$$

де  $I_0$  і  $I_p$  - інтенсивності світла, що падає і розсіяного, відповідно;  $n_0$  і  $n_1$  - показники заломлення дисперсійного середовища і дисперсної фази;  $v$  - часткова концентрація дисперсної системи;  $v$  - об'єм частки,  $\lambda$  - довжина хвилі світла, що падає.

Слідую, проте, відмітити, що внаслідок великої різниці в щільності, а, означає, і в показниках заломлення дисперсійного середовища і дисперсної фази оптичні властивості аерозолів і, передусім світлорозсіювання

проявляється дуже помітно. Завдяки великій здатності розсіювати світло аерозолі широко застосовуються для створення димових завіс. З усіх димів найбільшою здатністю розсіювати і відбивати світло володіє дим  $P_2O_5$  - його маскуюча здатність береться зазвичай за одиницю.

Концентрацію важко доступних для дослідження аерозолів, наприклад, концентрацію води в хмарі, можна визначити за допомогою радіолокаторів. Спрямований радіопромінь, що «промацує» простір, пропускається джерелом у вигляді імпульсів через певні проміжки часу і реєструється на екрані осцилографа. За допомогою осцилографа реєструється і випромінювання, що повертається назад в результаті розсіяння об'єктом (хмарою). По інтервалу часу, що пройшов, від подання радіосигналу до прийому розсіяного променя, можна визначити відстань до об'єкту, а по інтенсивності відбитого променя можна судити про концентрацію дисперсної фази в об'єкті.

При опалесценції під дією білого світу безбарвні дисперсні системи виявляють блакитнувате забарвлення. Оскільки величина розсіювання світлообернено пропорційна до четвертого ступеню довжини хвилі світла, що падає, то розсіюються, головним чином, короткі хвилі. Навпаки, у світлі, що проходить, ці системи забарвлені в червоний колір, оскільки при проходженні через дисперсну систему із спектру в результаті розсіяння зникають промені синього кольору.

Переважаючим розсіюванням світла з малою довжиною хвилі пояснюється колір неба в різний час дня. Причина блакитного кольору неба вдень полягає в розсіюванні коротких хвиль сонячного світла атмосферою Землі. Абсолютне значення інтенсивності світла, розсіяного  $1 \text{ м}^3$  повітря, незначне, але воно стає помітним завдяки величезній товщині земної атмосфери і флуктуацій молекул газу. Помаранчевий або червоний колір неба при сході або заході Сонця пояснюється тим, що уранці або увечері спостерігається, головним чином, світло, що пройшло через атмосферу.

На залежності світлорозсіювання від довжини світлової хвилі засновано також застосування синього світла для світломаскування і червоного світла для сигналізації. Лампи синього кольору застосовують, коли хочуть, щоб вони залишилися непоміченими з літаків, оскільки сині промені при проходженні через досить товстий шар повітря, особливо, якщо в нім містяться частки пилу або туману, повністю розсіюються. Навпаки, коли хочуть, щоб світло не розсіювалося і було помітне в тумані, застосовують ліхтарі, що світяться червоним кольором.

### *Молекулярно-кінетичні властивості*

Принципова відмінність аерозолів від систем з рідким дисперсійним середовищем полягає в тому, що довжина вільного пробігу молекул в газі може бути більше розмірів часток дисперсної фази. Згідно молекулярно-кінетичної теорії газів довжину вільного пробігу молекули, рівну середньому шляху між зіткненням її з іншими молекулами, обчислюють по рівнянню

$$\ell = \frac{1}{2\pi V n d^2}$$

де  $d$  - діаметр молекул,  $V$  - об'єм системи,  $n = p/kT$  - число молекул в одиниці об'єму. Отже

$$\ell = \frac{kT}{2\pi V p d^2}$$

По порядку величини при атмосферному тиску довжина вільного пробігу молекули газу складає близько  $10^{-7}$  м. Довжина вільного пробігу молекули рідини приблизно дорівнює її радіусу, тобто по порядку величини близька до  $10^{-10}$  м.

При вивченні молекулярно-кінетичних властивостей аерозолів доцільно розділити їх на два класи:

1 – аерозолі з досить великими частками ( $r \gg \lambda$ ), для яких *закономірності* носять гідродинамічний (точніше аеродинамічний характер). Рух часток у безперервному в'язкому середовищі описується законом Стоксу:

$$F = 6\pi r \eta U$$

де  $\eta$  - в'язкість середовища,  $U$  - швидкість руху частки,  $F$  – сила тертя

В'язкість газового дисперсійного середовища на декілька порядків нижча в'язкості рідини, тому броунівський рух аерозольних часток інтенсивніший. Експериментальні дослідження підтверджують застосовність теорії броунівського руху Ейнштейна-Смолуховського. Проте і в цьому випадку необхідно враховувати відношення довжини вільного пробігу молекули до розмірів часток дисперсної фази. При  $r \gg \lambda$  формула Ейнштейна-Смолуховського має вигляд

$$x = \sqrt{\frac{kTt}{3\pi\eta r}}$$

Розглянемо тепер явища *термофореза*, *фотофорезу* і *термопреципітації*, пов'язані з молекулярно-кінетичними властивостями і характерні для дисперсних систем з газовим дисперсійним середовищем.

Явище термофореза полягає в русі часток аерозоля у напрямі зниження температури. При дотриманні умови  $\lambda/r \gg 1$  (тобто коли частки малі) термофорез виникає внаслідок того, що на більше нагріту сторону частки молекули газу налітають з більшою швидкістю, ніж на менш нагріту, і, отже, передають частці імпульс у напрямі пониження температури. Якщо  $\lambda/r \ll 1$ , причина виникнення термофореза дещо складніша. Проте можна показати, що і при  $\lambda/r \ll 1$  рух частки в полі температурного градієнта повинне також відбуватися у бік пониження температури.

Фотофорез, що полягає в пересуванні часток аерозоля при односторонньому їх освітленні. Пояснення фотофорезу складніше, ніж термофореза, оскільки розподіл температури усередині освітленої частки залежить від її розміру, форми, прозорості і коефіцієнта заломлення і, отже, може бути дуже різним. Для непрозорих часток зазвичай спостерігається позитивний фотофорез, тобто частки рухаються у напрямі світлового променя. Для прозорих часток може спостерігатися і негативний фотофорез у зв'язку з тим, що задня сторона частки може бути нагріта променями, що

заломилися в частці, сильніше, ніж передня, звернена до джерела світла. Відомі випадки, коли малі частки деяких речовин виявляють негативний фотофорез, а великі - позитивний. Таке явище можна пояснити тим, що у міру збільшення часток інтенсивність світла, що пройшло через частку, ослабляється більшою мірою, тобто задня частина частки нагрівається менше.

Термофорез і фотофорез мають велике значення в русі атмосферних аерозолів, наприклад, при утворенні хмар. Термофорез водяних крапельок, зважених в повітрі, виникає при зіткненні холодних і теплих повітряних мас, а фотофорез відбувається в результаті освітлення хмар сонячними променями. Слід зазначити, що кінетична стійкість атмосферних аерозолів дуже своєрідна. Завдяки невеликому розміру крапельок і малої швидкості осідання ( $5 \times 10^{-4} \times 10^{-3}$  м/с) вони як би зважені в атмосфері, і що піднімаються від землі порівняно слабких струмів теплого повітря вистачає для того, щоб хмари продовжували свій шлях над землею, рухаючись при цьому як єдине ціле. І тільки коли в результаті коалесценції або конденсації крапельки хмар або туманів стають більше критичного розміру, вони випадають у вигляді дощу.

*Термопреципітація* - це осадження часток аерозоля на холодних поверхнях, оскільки при зіткненні з такими поверхнями частки втрачають кінетичну енергію. Саме преципітацією пояснюється осадження пилу на стінах і стелі біля печей, радіаторів, ламп, а також в трубах.

## **ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ АЕРОЗОЛІВ**

Явища, пов'язані з електричними властивостями аерозолів, мають дуже велике практичне значення. Так, рух і осідання часток аерозолів є причиною грозових явищ, а також причиною серйозних перешкод в роботі пристроїв, що управляють і стежать. Зміна умов утворення зародків рідкої фази дуже

важлива для метеорології, для штучного дощування, в усіх технологічних процесах, пов'язаних з конденсацією пари.

Аерозольні частки набувають заряд або в процесі своєї освіти, або знаходячись в зваженому стані. Утворення заряджених часток спостерігається при розбризкуванні полярних рідин. Причина появи заряду у часток, що знаходяться в зваженому стані, - зіткнення їх один з одним, а також захоплення газових іонів. У атмосфері завжди є присутніми іони, поява яких викликана, зокрема, дією природної радіації. На відміну від золів, що знаходяться в розчині електроліту, величина заряду на частках аерозоля є випадковою величиною, визначеного, головним чином, зіткненнями з іонами газів. Таким чином, частки однакових розмірів і одного складу можуть мати різні за величиною (і навіть по знаку) заряди, що змінюються в часі абсолютно випадково. У звичайних умовах газових іонів дуже мало і частки аерозоля стикаються з ними рідко (одно зіткнення за період від декількох секунд до декількох хвилин). При зіткненні нейтральна частка може отримати заряд, а у зарядженої частки він може збільшитися, зменшитися або нейтралізуватися. Таким чином, заряд частки в аерозолях постійно міняється. Проте, загалом, все ж можна вважати, що заряд частки аерозолю тим більше, чим більше її розміри. На практиці також встановлено, що частки аерозолів металів і їх оксидів несуть негативний заряд, наприклад,  $Fe_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $Zn$ ,  $ZnO$ , і, навпаки, частки аерозолів неметалів і їх оксидів заряджені, як правило, позитивно -  $SiO_2$ ,  $P_2O_5$  і так далі. Позитивно заряджені також частки  $NaCl$ , вугілля, крохмалю; частки борошна несуть негативний заряд.

За відсутності специфічної адсорбції на поверхні часток аерозолів (тобто за умови однакової адсорбованості позитивних і негативних іонів) величини їх зарядів коливатимуться біля середнього нейтрального значення, оскільки вірогідність зустрічі з позитивними і негативними іонами однакова. Таким чином, електричні властивості аерозолів відбивають тепловий рух іонів, часток, і їх можна характеризувати за допомогою статистичних законів.

Наприклад, вірогідність придбання часткою якого-небудь заряду визначається вираженням Ейнштейна для вірогідності флуктуацій :

$$W \sim \exp(-A/kT),$$

де  $A$  - робота, необхідна для здійснення флуктуації (в даному випадку робота заряджання частки).

Внаслідок того, що діелектрична проникність повітря ( $\epsilon \sim 1$ ) багато нижче, ніж у води, для заряджання до однакового заряду часток в аерозолях потрібно здійснення більшої роботи, ніж для гідрозолів. Внаслідок цього середній заряд часток виявляється нижче, ніж в гідрозолях, і сильно флуктує від частки до частки. Відповідно до теорії флуктуацій, величина середнього заряду визначається співвідношенням

$$q^2 = 4\pi\epsilon_0 r k T$$

Для часток з радіусом  $r \sim 10^{-6} \text{ м}$  при  $T \sim 300 \text{ К}$  до  $kT \sim 4.2 \times 10^{-21} \text{ Дж}$  маємо

$$q^2 \approx 4.7 \times 10^{-37} (\text{Кл})^2; \quad q \approx 7 \times 10^{-19} \text{ Кл} (\sim 4qe).$$

Експерименти і розрахунки показують, що заряди часток аерозолів за відсутності специфічної адсорбції дуже малі і зазвичай перевищують елементарний електричний заряд не більше ніж в 10 разів. Це дозволило встановити дискретний характер заряду іонів і виміряти абсолютну величину заряду електрона, що і було виконано Міллікеном, що спостерігав за електрофорезом крапельок масляного туману (на тлі їх броунівського руху). Міллікен встановив, що заряд часток завжди виявлявся кратним одній і тій же величині  $1,6 \times 10^{-19} \text{ Кл}$  (заряд електрона).

Специфічна адсорбція газових іонів на частках аерозолів значно ускладнює оцінку зарядів часток. Така адсорбція характерна для часток, що мають хімічну спорідненість до газових іонів, або для систем, в яких електричний потенціал на міжфазній межі виникає ще при їх утворенні. Міжфазний потенціал може виникнути за умови різко вираженої відмінності полярних властивостей середовища і дисперсної фази. Прикладом можуть

бути аерозолі води і снігу; орієнтація молекул води на поверхні часток за оцінкою А.Н. Фрумкіна обумовлює електричний потенціал близько 0,25 В. Електричний заряд на частках може з'явитися і в процесі диспергування полярних речовин, коли частки, відриваючись, захоплюють заряд з поверхні макротіла (*балоелектризація*). Балоелектричний ефект пов'язаний з розривом ДЕС і нерівномірним розподілом зарядів на дочірніх крапельках. Досвід показує, що великі і дрібні краплі при розриві набувають заряди різних знаків.

Розглянемо тепер електричні процеси, що протікають у великих об'ємах аерозолію, частки якого придбали заряди одним з можливих способів, наприклад, внаслідок орієнтації полярних молекул рідкої фази.

Осідання заряджених часток призводить до виникнення потенціалу осідання, інакше кажучи, електричного поля у вертикальному напрямі. Якщо не брати до уваги силу тяжіння і вважати, що частка рухається уздовж електричного поля, то, коли частка придбає постійну швидкість руху, і електрична сила дорівнюватиме силі тертя:

$$Eq = BU$$

де  $E$  - напруженість поля,  $q$  - заряд частки.

При дотриманні закону Стоксу швидкість руху частки рівна

$$U = \frac{Eq}{6\pi\eta r}$$

При обліку гравітаційного поля, напрям якого протилежний до електричного поля, швидкість руху частки виражається рівнянням:

$$U = \frac{mg - Eq}{6\pi\eta r}$$

де  $m$  - маса частки.

Важливою відмінністю аерозолів від рідких дисперсних систем є відсутність електронейтральності системи в цілому. Суспензії, емульсії, ліозолі в макрокількостях не мають заряду, в них дотримується закон електронейтральності. Аерозолі ж навіть у великих кількостях можуть мати

значний статичний заряд, а седиментація призводить до його нерівномірного розподілу в системі, що створює серйозні труднощі при розгляді закономірностей зміни властивостей аерозолів. Проте розрахунки, наприклад, напруженості електричного поля в хмарах, можна провести за допомогою простих співвідношень.

У хмарах постійно змінюється дисперсність крапель води, внаслідок чого відбувається седиментаційне розділення часток за розміром і відповідно по електричному заряду. В результаті нижній шар хмари придбаває негативний заряд, а верхній шар залишається позитивно зарядженим. Напруженість виникаючого електричного поля можна оцінити, приймаючи, що при седиментації встановлюється стаціонарний стан, коли конвективний струм, обумовлений перенесенням зарядів краплями, що падають, компенсується струмом провідності в газі, що протікає в протилежному напрямі (обумовленим виникаючим градієнтом потенціалу), тобто

$$i_k = i_p.$$

Конвективний струм і струм провідності визначаються відповідно виразами

$$i_k = qvU$$

$$i_p = \kappa E$$

де  $v$  - часткова концентрація,  $\kappa$  - питома електропровідність аерозоля.

Зважаючи на вираження з електростатики, що зв'язує заряд  $q$  і потенціал  $\phi$  для сферичної частки, маємо:

$$q = \phi r.$$

Підставляючи попередні вираження, отримаємо

$$\frac{\phi r v (mg - \phi r E)}{6\pi\eta r} = \kappa E \quad \text{чи} \quad E = \frac{\phi v m g}{6\pi\eta\kappa + vr\phi^2}.$$

Отримане рівняння дозволяє оцінити напруженість електричного поля, що виникає в хмарах, якщо відомий електричний потенціал на поверхні краплі. Приймаючи  $\phi = 0,25 \text{ В}$ ,  $\eta = 1,7 \cdot 10^{-5} \text{ Па}\cdot\text{с}$ ,  $\kappa = 4 \cdot 10^{-14} \text{ См/м}$ , радіус крапель  $r = 10^{-5} \text{ м}$  і  $m = 5 \cdot 10^{-12} \text{ кг}$  при  $v = 10^{10} \text{ часток/м}^3$ , отримаємо  $E \sim 20$

кВ/м. Це значення по порядку близьке до спостережуваного. Проте при значній полідисперсності крапель хмари, а також при конвекційних струмах, обумовлених вітром, в хмарі можуть виникати і набагато більші напруженості ( $E > 30$  кВ/м), такі, що призводять до грозових явищ.

#### *Агрегативная стійкість аерозолів*

Аерозолі, маючи при високій дисперсності досить високу седиментаційну стійкість, зазвичай є дуже агрегативно нестійкими системами, і в них завжди йде процес коагуляції. Цим пояснюється порівняно недовгий термін життя будь-якого аерозолу. Істотно, що максимальну нестійкість проявляють аерозолі з найбільш великими і з найбільш дрібними частками. Перші системи нестійкі із-за великої швидкості осідання їх часток, другі не можуть довго існувати внаслідок інтенсивного броунівського руху, що призводить до зіткнення часток і утворення агрегатів.

Коагуляція аерозолів, що являється, як правило, процесом швидкої коагуляції, зазвичай протікає значно швидше, ніж коагуляція ліозолів. Розрахунки показують, що швидкість коагуляції сильно зростає зі збільшенням часткової концентрації аерозолу (таблиця. 4)

*Таблиця 4*

#### *Залежність швидкості коагуляції від концентрації аерозолу*

Початкова концентрація об'ємі, рівному $1 \cdot 10^{-6}$ м <sup>3</sup>	часткова часток в	$10^{12}$	$10^{10}$	$10^8$	$10^5$
Час концентрації порядки	зменшення на два	частка секунди	15-30 с	30 хв.	декілька діб

З цих даних виходить, що незалежно від початкової концентрації, через декілька хвилин після його отримання часткова концентрація аерозолу не перевищує  $10^6$ - $10^8$  часток/м<sup>3</sup>. Це приблизно в 108 разів менше часткової

концентрації ліозолів (наприклад, звичайний золь золота містить близько  $10^{15}$  часток в  $1 \text{ см}^3$ ). Таким чином, як в природі, так і у виробничих умовах, ми майже завжди маємо справу з дуже розбавленими аерозолями.

Приведені дані характеризують швидкість коагуляції аерозолів тільки в першому наближенні. На швидкість руйнування систем з газовим дисперсійним середовищем, окрім частоти зіткнень, впливають і інші чинники. Так, коагуляції аерозолів сприяє полідисперсність і анізодіаметрична форма часток. Руйнування аерозолів прискорюється за наявності в них протилежно заряджених часток. Навпаки, якщо частки аерозолу мають однаковий по знаку і досить великим за величиною зарядом, то спостерігається розсіяння часток. На швидкість коагуляції аерозолу, звичайно, впливають конвекційні потоки, механічне перемішування, ультразвукові коливання, оскільки усі ці дії збільшують вірогідність зіткнення часток один з одним.

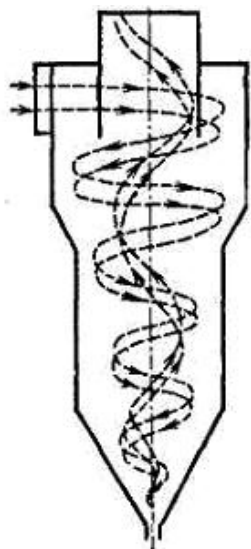


Рис. 1. Рух газу в циклоні (джерело - Побігайло В. П. Обладнання захисту навколишнього середовища : навчальний посібник. Київ : Ліра-К, 2021. 300 с.)

Необхідно відмітити, що в аерозолях, як і в ліозолях, можуть змінюватися розміри часток не лише за рахунок явищ коалесценції і агрегації, але і внаслідок ізотермічної перегонки дисперсної фази, що призводить до укрупнення великих часток за рахунок випару дрібніших. У

атмосфері великих промислових міст при вологості, близькій до 100%, відбувається конденсація пари води на частках диму і пилу. Тому кількість опадів над містами набагато перевищує середні для цієї місцевості значення.

Випар крапель туману може приводити у відповідних умовах до переходу аерозолі в гомогенну систему подібно до того, як розчинення дисперсної фази ліозолу призводить до утворення істинного розчину.

Виділення дисперсної фази з аерозолі шляхом зміни швидкості і напрямку потоку аерозолі (*інерційне осадження*) здійснюють зазвичай за допомогою пилових камер або відцентрових віддільників, що називаються *циклонами*. При зміні напрямку газових потоків на частки діють сили інерції : ударяючись об стінки газоходів, вони різко втрачають швидкість і осідають. Циклони є металевими циліндрами, в яких аерозоль рухається по спіралі зверху вниз. При цьому частки осідають на стінках циліндра, а звільнений від них газ піднімається по спеціальній трубі і виводиться з циклону. Рух газу в циклоні схематично показаний на рис. 1. Цей спосіб застосовується лише для руйнування порівняно грубих аерозолів, що містять частки діаметром більше 3 мкм.

За допомогою *фільтрації від газової фази можна відокремити набагато дрібніші частки. Фільтри застосовують в протигазах для затримання часток отруйних димів, для отримання стерильного повітря і у ряді інших випадків. Існують сітчасті і волокнисті фільтри.*



Рис. 2. Волокнистий фільтр (джерело - Чернякова О. І. *Методи захисту атмосфери : конспект лекцій*. Одеса : Одеський державний екологічний університет, 2019. 89 с.)

*Сітчасті* фільтри служать для затримання порівняно грубих часток аерозолів. Їх виготовляють з одного або декількох шарів тканини або металевої сітки. Дія цих фільтрів ґрунтована на механічному затриманні великих часток, що не проходять через осередки сітки, а також на інерційному осадженні часток. Ефективність сітчастих фільтрів помітно збільшується у міру забивання їх відфільтрованою дисперсною фазою, оскільки в результаті утворення на поверхні фільтру шару пилу зменшується діаметр отворів, через який протікає потік аерозолу. Тому іноді на тканинні фільтри перед їх використанням наносять азбестовий пил, особливо ефективний при фільтрації; або при очищенні тканинних фільтрів на їх поверхні доцільно залишати частину пилового шару.

*Волокнисті* фільтри виготовляють з фільтрувального паперу, спеціального картону і деяких інших волокнистих матеріалів. Внаслідок значного гідравлічного опору ці фільтри застосовуються лише при невеликих швидкостях течії аерозолу. З метою підвищення продуктивності волокнистих фільтрів їх часто виготовляють з «розгорнутою»(збільшеною) поверхнею.

Характер течії аерозолу у волокнистому фільтрі дуже складний, оскільки потік, огинаючи окремі, безладно розташовані волокна, увесь час змінює свій напрям. Дія волокнистих фільтрів зводиться до інерційного осадження, прилипанню частки, що рухається, до якого-небудь виступу на поверхні волокна з подальшою фіксацією. Різні чинники діють неоднаково на різні явища, на яких ґрунтовано виділення дисперсної фази при фільтрації аерозолу.

У замкнутому об'ємі, наприклад, в порі діаметром  $d$ , руйнування аерозолу може відбуватися внаслідок седиментації (більших) і дифузії (дрібних) часток до стінок пори і подальшого осідання на них. Час руйнування аерозолів в результаті седиментації складає  $t_{\text{сед}} \sim d/U$  (де  $U = \frac{mg}{6\pi\eta r}$  - швидкість руху частки радіусу  $r$  в середовищі з в'язкістю  $\eta$ ), а в

результаті дифузії -  $t_{\text{диф}} \sim d^2/D$  (де  $D \approx kT/6\pi\eta r$  - коефіцієнт дифузії часток). Конкуренція цих двох чинників призводить до того, що у фільтрах з порами радіусу  $10^{-5} - 10^{-4}$  м найбільш стійкими виявляються частки середніх розмірів  $10^{-7} - 10^{-6}$  м, для яких  $t_{\text{сед}} \approx t_{\text{диф}}$ , тобто  $mgd$  рівне декільком  $kT$ . Уловлювання таких часток представляє досить складне завдання. Ефективність уловлювання істотно покращується за рахунок використання фільтрів з дуже звивистими порами (фільтри Петрянова).

Руйнування аерозолі під дією ультразвуку відоме давно, але тільки в 80-і роки ХХ - го століття воно почало набувати практичного значення. Згідно однієї з теорій, дія ультразвуку на аерозолі, так само як і на ліозолі, пояснюється тим, що в усіх реальних полідисперсних системах різні за розміром частки в різному ступені захоплюються коливаннями середовища. В результаті цього дрібні частки, що мають велику амплітуду коливань, як би «прочісують» аерозоль. Це сприяє тому, що вони швидше стикаються з більшими, майже нерухомими частками. Проте проти цієї теорії говорить та обставина, що найдрібніші частки, що найенергійніше коливаються, залишаються в звуковому полі незкоагульованими.

Згідно іншої теорії ультразвукова коагуляція обумовлюється тяжінням між частками, що рухаються, в ультразвуковому полі. Таке тяжіння може виникнути між частками аерозолі, якщо вони здійснюють швидкий, паралельний і однаково спрямований рух. Потрібні всього секунди для того, щоб туман, що рухається в ультразвуковому полі, зкоагулював на 90%. Отримані в результаті коалесценції великі краплі легко відділяються від газу в звичайних циклонах.

Ультразвук застосовують для руйнування сірчистокислотних і інших виробничих туманів. Нині для осадження аерозолів ультразвуком розроблені промислові установки продуктивністю до  $1000 \text{ м}^3/\text{хв}$ . На жаль, в ультразвуковому полі залишається незкоагульованою зазвичай сама

високодисперсна частина туману. Інший недолік полягає в тому, що ультразвук малоефективний при руйнуванні сильно розбавлених систем.

Широко застосовуються мокрі уловлювачі - скрубери. У таких апаратах частки змочуються і осідають на дно. Проте уловлюються в основному великі частки (більше  $3\div 5$  мкм); для дрібних часток, що знаходяться у бульбашках газу, вірогідність взаємодії з рідиною менша.

У промисловості для руйнування аерозолів з метою очищення газових сумішей широко використовують дію електричного поля. У *електрофільтрі Коттреля* при пропусканні диму або туману через електричне поле високої напруги часткам аерозолію повідомляється заряд. Зарядження часток, викликане адсорбцією іонів, (переважно негативних), що виникають в результаті іонізації повітря при коронному розряді (напруга 70-100 тис. вольт), забезпечує електрофорез і осадження часток на аноді. Електрофільтри ефективно затримують частки розміром більше 1 мкм.

Схематичне облаштування одного з елементів батареї звичайного електрофільтру показано на рис. 3.

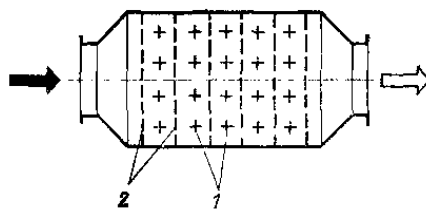


Рис. 3. Схеми електрофільтру (1 – координуючі електроди; 2- осаджувальні електроди)

Електричне поле виникає між негативним коронуючим електродом А і позитивним електродом, яким служить металева труба Б. На електроди подається постійний струм високої напруги. Аерозоль поступає в елемент через патрубок В. Під дією електричного поля і іонного вітру частки аерозолію, що отримали негативний електричний заряд, спрямовуються до анода, ударяються об нього і осідають. Частки, що осіли і втратили заряд,

обсипаються донизу труби і видаляються з неї через бункер Г. Очищений газ йде з фільтру через патрубок Д.

Є електрофільтри, в яких процеси заряджання і осадження часток просторово розділені. У таких електрофільтрах утворюється значно менше продуктів окислення повітря (оксидів азоту, озону та ін.), тому їх застосовують для кондиціонування повітря.

*Ряд методів руйнування аерозолів ґрунтується на їх коагуляції.*

Коагуляція атмосферних аерозолів може бути викликана розкиданням з літака високодисперсного піску, частки якого несуть електричний заряд, по знаку зворотний заряду часток аерозолію. Інший метод штучного розсіювання хмар і туманів за допомогою коагуляції полягає в тому, що розпиляло в аерозоль розчинів гігроскопічних речовин, наприклад, концентрованих розчинів хлориду кальцію. Крапельки цієї рідини захоплюють крапельки води, укрупнюються і випадають у вигляді дощу. Для руйнування переохолоджених атмосферних аерозолів можна застосовувати також порошки йодиду срібла або свинцю, частки яких є зародками і викликають в хмарах утворення кристалів льоду.

Ефективним методом штучного розсіювання хмар і туманів, цілком реабілітуючим себе на практиці, є метод з використанням твердого діоксиду вуглецю. Цей метод застосовний при температурі повітря нижче 0°C і при краплинній структурі хмар або туману, тобто для переохолодженого аерозолію. Твердий діоксид вуглецю, що розкидається в такому аерозолі, з температурою – 79,8° викликає швидке охолодження прилеглого до неї шару повітря і в нім утворюється величезне число крижаних кристалів, які служать далі центрами кристалізації. Кристали швидко ростуть, продовжуючи зростання і після виходу із зони штучного охолодження, оскільки тиск насиченої пари води над льодом менше, ніж над водою. Досягнувши критичного розміру, кристали випадають з аерозолію у вигляді сніжинок. Досвід показав, що утворення снігу при такому методі розсіювання хмар

відбувається через 5-7 хв., а через 15-30 хв. зона, в яку був введений діоксид вуглецю, повністю звільняється від туману. Слід зазначити, що при занадто великих кількостях CO<sub>2</sub>, а також малому вмісті води в аерозолі, або малому переохолодженні, процес розсіювання не йде або йде дуже повільно.

### *Практичне значення аерозолів*

Аерозолі відіграють важливу роль в найрізноманітніших областях. У природі вони обумовлюють практично усі метеорологічні (дощ, сніг, туман, веселка) у тому числі і грозові явища. Аерозолі беруть участь в процесах утворення ґрунтів з пилу, переносимого вітром (лесові ґрунти в південних районах). Концентрація аерозолів в атмосфері після великих вивержень вулканів збільшується, і це може впливати на кліматичні умови.

Відому роль грають аерозолі у біології - пилок рослин, спори бактерій і плісняви, а також легке насіння переноситься в природі у формі аерозолів.

Нині аерозолі широко застосовуються в медицині при лікуванні простудних, інфекційних і алергічних захворювань легенів. Штучні аерозолі вже понад 100 років застосовуються для інгаляцій. Саме аерозольне лікування виявилось найбільш ефективним при захворюванні верхніх дихальних шляхів. Багато препаратів побутової хімії, косметичні і парфумерні вироби використовують у вигляді аерозолів.

Багато аерозолів шкідливі для здоров'я людини. Дим виробництва забруднює робочі приміщення і околиці підприємств, знищує рослинність. У промислових містах за наявності в атмосфері великих кількостей аерозолів (дим, пил і тому подібне) і високої вологості повітря відбувається утворення смогу.

Пил, що утворюється при роботі різного роду машин, - дробарок, млинів, вальців, пристосувань, що просіюють, і так далі забруднює виробництво, потрапляючи між частинами машин, що труться, прискорює їх знос, створює антисанітарні умови для праці людини, особливо при

недотриманні відповідних правил техніки безпеки. Дуже небезпечні аерозолі, що містять найдрібніші частинки оксидів деяких металів (*Pb*, *Zn* та ін.), кремнезему (*SiO<sub>2</sub>*), які, потрапляючи в легені у вигляді мікроскопічних твердих осколків, руйнують легеневу тканину, а також знижують опірність організму відносно легневих інфекцій, зокрема сприяють зараженню туберкульозом. *Подібний пилувий фіброз* легенів може супроводжуватися смертельним результатом.

Утворення аерозолів у вугільних шахтах, борошномельних підприємствах, що виробляють цукор, може викликати вибухи, оскільки дисперсна фаза цих аерозолів має велику питому поверхню. В результаті величезної площі зіткнення аерозолів з повітрям і малої теплопровідності процеси окислення часток протікають з великою швидкістю, що супроводжується розігріванням системи, а потім вибухом. Вибухи аерозолів небезпечніше, ніж вибухи газів, оскільки перехід з твердого або рідкого стану речовини в газоподібне супроводжується набагато більшим збільшенням системи, чим при газових реакціях. Вибухи можуть бути локалізовані додаванням до вказаних аерозолів якого-небудь індиферентного пилу. Так, наприклад, в шахтах підвішують ящики з вапняним пилом, який висипається при локальному вибуху і обмежує його подальше поширення.

## ПОРОШКИ

*Порошки є вільнодисперсними системами з газоподібним дисперсійним середовищем і твердою дисперсною фазою, яка складається з часток розміром від  $10^{-8}$  до  $10^{-4}$  м.* Порошки зазвичай полідисперсні. Проблема отримання монодисперсних порошоків не розв'язана до теперішнього часу.

Газоподібний характер дисперсійного середовища і висока концентрація твердих часток надають порошкам властивості сипких тіл. З іншого боку, оскільки площа контактів між частками порошку мала, в системі є канали і порожнечі, тому в цілому порошки мають капілярну структуру.

### *Класифікація порошків*

Порошки класифікують залежно від розмірів часток:

пісок .... $2 \cdot 10^{-2}$  -  $1 \cdot 10^{-5}$  м

пил.... $2 \cdot 10^{-5}$  -  $1 \cdot 10^{-6}$  м

пудра.... $< 2 \cdot 10^{-6}$  м.

### *Розміри часток*

Розміри первинних часток порошків коливаються в дуже широких межах, тому порошки можуть бути віднесені як до типових колоїдних систем, так і до мікрогетерогенних

Розміри часток порошків, а, отже, і їх питома поверхня мають величезне значення для їх практичного застосування. Так, яскравість забарвлення і криюча здатність пігментів (титанові білила, оксид заліза), посилююча дія наповнювачів (сажа, оксиди цинку і магнію), смакові властивості порошків, вживаних в харчовій промисловості (кава, какао, цукрова пудра, борошно), сильно залежать від їх дисперсності.

Розміри часток можна визначати мікроскопічно, методами седиментації і ситового аналізу. Питому поверхню порошків визначають або по адсорбції азоту на частках, або шляхом фільтрації рідини через порошок, або, нарешті, шляхом просмоктування через нього повітря.

*Ситовий* аналіз здійснюють, просіюючи суху пробу через дротяні або шовкові сита. Цей метод зводиться до визначення масового відсотка окремих фракцій, що залишаються послідовно на ситі з дрібнішими отворами. Недолік методу - неможливість досліджувати фракцію, що проходить крізь найдрібніше сито і містить частки різних розмірів.

*Седиментаційний* аналіз точніший. Для аналізу по цьому методу спочатку готують суспензію, яку потім досліджують. Суть цього методу викладена у будь-якому підручнику по колоїдній хімії. Цим методом можна визначити мінімальний, максимальний і найбільш вірогідний радіуси,

полідисперсність порошку, а також знайти функцію розподілу часток по розмірах(фракційний склад порошку).

*Адсорбційний метод - застосовується для пористих порошоків. Він ґрунтується на існуванні прямої залежності між величиною адсорбції  $\Gamma_{\infty}$  і величиною питомої поверхні  $S_{уд}$ :*

$$S_{уд} = \Gamma_{\infty} N_A S_0,$$

де  $S_0$  - площа, займана однією молекулою адсорбованого на порошок газу.

### *Способи отримання*

Залежно від властивостей матеріалу, призначення і економічних міркувань порошки отримують різними способами, які підрозділяють на фізико-механічні і фізико-хімічні.

1. *Фізико-механічні(диспергаційні)* способи отримання порошоків ґрунтовані на процесах подрібнення твердих матеріалів дробленням. Часто основною метою при диспергаційних методах отримання порошоків ставлять досягнення певної міри дисперсності, тому головну увагу приділяють полегшенню подрібнення. Для цього застосовують понижувачі твердості (ефект Ребіндера), а також проводять попередню обробку матеріалу. Наприклад, для надання крихкості титану і танталу їх нагрівають в атмосфері водню і переводять в гідриди, які після подрібнення при нагріванні у вакуумі розкладаються до чистого металевого порошку.

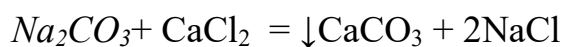
Порошки з частками сферичної форми з тугоплавких металів(вольфрам, молібден, ніобій) отримують в низькотемпературній плазмі дугового і високочастотного розрядів. Проходячи зону плазми, частки плавляться і округляються під дією поверхневого натягнення, потім охолоджуються і тверднуть.

2. У основі *фізико-хімічних способів* виробництва порошоків лежать процеси окислення, відновлення, електролізу і так далі, тому хімічний склад початкових матеріалів і порошоків не однаковий. Так, порошки сажі і «білої

сажі» (аеросила) отримують шляхом спалювання відповідно вуглеводнів до елементарного вуглецю при недостатності кисню і спалюванні  $\text{SiCl}_4$  до  $\text{SiO}_2$  (аеросилів). Висока міра дисперсності продуктів забезпечується великою мірою пересичення їх пари. Оксид цинку (цинкові білила) отримують, окислюючи пари цинку повітрям при температурі 3000 С. Металеві порошки отримують шляхом відновлення оксидів за допомогою природного газу, водню, твердих відновників. Водень, як найбільш дорогий реагент, застосовується для важко відновлюваних оксидів W, Mo, Ni, Co.

Високодисперсні порошки металів і сплавів високої міри чистоти отримують електролізом водних розчинів солей. Широке поширення має виробництво високодисперсних металевих порошків з карбонілів  $\text{M}_x (\text{CO})_4$  – летких сполук, що утворюються при обробці металів оксидом вуглецю при  $P \approx 200$  атм і  $T \approx 200^\circ\text{C}$ . При нагріванні карбоніли, випаровуючись і розкладаючись, утворюють дрібний металевий порошок (термічна дисоціація), а, стикаючись з нагрітою поверхнею, покривають її шаром металу.

Дуже часто для отримання порошків застосовують метод осадження з розчинів в результаті коагуляції золів або в результаті хімічних реакцій між електролітами. Цим методом (що відноситься до конденсаційних) отримують порошки різних речовин. Наприклад, обложена крейда виходить по реакції:



Спочатку після осадження в рідкому середовищі утворюються суспензії, а після фільтрації і сушки - порошки.

### *Властивості порошків*

Порошки характеризуються такими властивостями, як насипна щільність, злипаємість, сипучість (плинність), гігроскопічність, змочуваність і так далі. Залежно від призначення того або іншого порошку окремі його властивості набувають пріоритетного значення.

Під *насипною щільністю* розуміють масу одиниці об'єму порошку, що вільно насипається в яку-небудь ємність. Сюди входить об'єм внутрішніх пір часток і проміжний простір між ними. Насипна щільність в грубих порошках майже не залежить від розміру часток, оскільки визначається відношенням сили тяжіння часток до пропорційної їй сили тертя між ними. Проте у міру збільшення дисперсності порошку починають позначатися міжмолекулярні сили, що збільшують силу тертя між частками і сприяють утворенню більше рихлої структури; тому насипна щільність починає зменшуватися.

Під *зліпаєністю* мають на увазі *схильність часток порошку до утворення* агрегатів. Ця властивість обумовлена когезійною взаємодією часток порошку один з одним.

Відомо, що деякі порошки сильно «порошать» при пересипанні, а інші при тій же дисперсності не порошать. Вона збільшується при зростанні розмірів часток до відомої межі і зменшується зі збільшенням вологості порошку. Тому гідрофобні порошки (наприклад, тальк), що не зволожуються, розпилюються краще за гідрофільних (кварц, вапняк). Порошки з м'яких пластичних матеріалів розпилюються гірше, ніж з твердих. Монодисперсні порошки розпилюються краще за полідисперсних, оскільки в останніх міра заповнення простору, а, отже, і число точок зіткнення між частками більше, ніж в перших.

*Сипучістю* називають рухливість часток порошку один відносно одного і здатність переміщатися під дією зовнішньої сили. Сипучість залежить від розміру часток, вологості і міри ущільнення порошку.

Близькою до сипучості є властивість *плинності* порошків. Як і сипучість, плинність порошку залежить від характеру контакту між частками порошку. На величину плинності впливають щільність, розмір і форма часток, стан їх поверхні, вологість.

*Гігроскопічність і змочуваність* - це здатність порошку поглинати вологу з довкілля. Поглинання води призводить до зміни багатьох

властивостей порошоків. Гігроскопічність обумовлена розчинністю порошку у воді, проте вона властива і деяким водонерозчинним порошкам. В цьому випадку поглинання вологи йде як адсорбція молекул води поверхнею часток, а потім як капілярна конденсація в твердих пористих тілах. Очевидно, що для протікання цих процесів поверхня часток має бути гідрофільною.

Зміст вологи в матеріалі виражають величинами вологості або вологовміст.

*Вологістю* називають відношення маси вологи в матеріалі до усїєї маси матеріалу (сухий речовині разом з вологою). *Вологовміст* - це відношення маси вологи в матеріалі до маси абсолютно сухого матеріалу.

Гігроскопічність порошку можна зменшити або збільшити шляхом його обробки ПАВ. Наприклад, добавка до гідрофільного порошку олеїнової кислоти сприяє утворенню моношару, орієнтованого назовні вуглеводневими радикалами. Поверхня часток порошку стає гідрофобною, а порошок - менш гігроскопічним.

*Абразивність* порошоків і пилу, характеризуючи твердість часток, їх форму, розмір і щільність, має значення в технологічних процесах для розрахунку часу зносу устаткування і розробці заходів для попередження стирання стінок апаратів і трубопроводів.

Електропровідність порошоків зазвичай характеризується величиною *питомого електричного опору* ( $R_{y0}$ ) шару порошку, яке дорівнює електричному опору при проходженні струму через куб порошку із стороною, рівною 1 м. Залежно від величини  $R_{y0}$  порошки підрозділяють на три групи: що добре проводять, середньо проводять і що мало проводять. Електрична провідність порошоків залежить від вологості, температури, хімічного складу, розміру і щільності упаковки часток.

*Горючість і вибуховість* порошоків і пилу характеризується такими даними, як температура самозаймання в шарі порошку, температура спалаху,

максимальний тиск вибуху, мінімальний вибухонебезпечний вміст кисню(окисника) в пилі та ін. Вказані характеристики не є константами речовини, оскільки залежать від умов тепловідводу, параметрів хмари газової суспензії, підведення окисника, що утворюється, і визначаються експериментальним шляхом.

Дуже важливою властивістю порошків є здатність до *гранулювання*. Гранулюванням називають процес освіти в порошкоподібній масі конгломератів (гранул) кулястої або циліндричної форми, більш менш однорідних за величиною. Цей процес може йти мимоволі, оскільки призводить до зменшення поверхневої енергії Гіббса.

Гранулювання широко використовують в технології виробництва порошкоподібних продуктів. Це пояснюється багатьма позитивними якостями гранульованих продуктів - меншою розпилюемістю і злежується, більшою стійкістю при зберіганні, зручністю розфасовки і дозування.

Гранулювання можна викликати додаванням до порошку певної кількості рідини. Змочуючи поверхню часток, рідину утворює на них шар з підвищеною в'язкістю, завдяки чому частки склеюються. Цей процес здійснюється в умовах безперервного перемішування порошкоподібної маси у барабані, що обертається, і оптимального змочування. Якщо змочуючої рідини недостатньо, то виходять дрібні гранули і залишається незв'язаний порошок. У надлишку змочуючої рідини утворюються великі грудки різних розмірів. Наприклад, оптимальна вологість для гранулювання суперфосфату - 22-23%.

Цікаві роботи по гранулюванню порошків проведені С.С. Воюцким і сотр. Гранулюючи різні види сажі, оксид цинку і інші порошкоподібні матеріали, вони показали можливість гранулювання сухих порошків. При обкатці у барабані спочатку утворюються агрегати-зародки в результаті злипання часток під дією ненасичених силових полів їх поверхні. Потім

відбувається налипання нових часток на зародки за рахунок когезійної взаємодії між ними і подальше зростання гранул.

Процес гранулювання грає велику роль у фармацевтичній промисловості, оскільки гранули є однією з лікарських форм. Крім того, гранули служать проміжним продуктом, з якого потім шляхом пресування отримують пігулки. Номенклатура ліків, що випускаються у вигляді порошків, пігулок і гранул досить широка і складає до 80% готових лікарських засобів. По складу фармацевтичні порошки можуть бути одно- і багатокомпонентними.

У гранульованому виді випускають також пральні порошки, добрива, засоби для боротьби з хворобами рослин і комахами і так далі.

#### *Застосування порошків*

Багато речовин і матеріали, вживаних в промисловості і сільському господарстві, а також харчові продукти і промислові товари є порошками, наприклад: пилоподібне паливо, сажа, борошно, цукор, какао, абразиви, сухі фарби і пігменти, піротехнічні матеріали, різноманітні будівельні матеріали (цемент, крейда, вапно), мінеральні добрива і інсектофунгіциди, лікарські препарати, миючі засоби, парфумерні і косметичні вироби і так далі

У таблиці 5 приведені дані про розміри часток деяких порошків і вказана сфера їх застосування.

*Таблиця 5.*

#### *Сфери застосування деяких порошків*

Найменування порошку	Діаметр часток мкм	Сфера застосування
Канальна газова сажа	0,03-0,09	Наповнювачі гумових сумішей і пластмас, пігменти, друкарські фарби
Пічна газова сажа	0,1-0,3	
Лампова сажа	0,3-0,6	
Оксид цинку	0,2-0,8	Білий пігмент

Оксид магнію	0,2-0,5	Наповнювач гумових сумішей
Оксид заліза	0,3-1,5	Червоний пігмент
Титанові білила	0,2-0,7	Білий пігмент
Сульфат барію	1-3	Білий пігмент і наповнювач
Обложена крейда	1-5	Парфумерія
Каолін	2-20	Наповнювач, фарфорове виробництво
Рисовий крохмаль	6-10	Парфумерія

Дані, приведені в таблицю. 5 дозволяють віднести перші 7 порошків віднести до колоїдних систем, а інші - до мікрогетерогенних, таких, що утворюють в повітрі і воді седиментаційно-нестійкі системи.

### *Нанопорошки*

Оскільки речовина при переході від грубодисперсного стану до стану з розміром часток  $<100$  нм різко змінює ряд своїх фундаментальних властивостей, то для позначення цієї відмінності в середині 70-х років минулого століття був запропонований термін ультрадисперсні порошки (УДП). Нині на заході для позначення подібних систем використовується термін нанопорошки. У частках такого розміру велика відносна доля атомів, що знаходяться на поверхні. Атомні зв'язки поверхневих атомів виявляються такими, що частково не компенсуються. Це істотним чином змінює механічні, електричні, оптичні і інші властивості речовини. Нанопорошки мають великий, в порівнянні з традиційними порошками, запас енергії, який проявляє в цілому ряду їх унікальних фізичних і хімічних властивостей, які знаходять усе більш широке застосування в найрізноманітніших галузях промисловості. Зміна фундаментальних властивостей традиційних матеріалів в нанодисперсному стані (зниження температури початку плавлення, теплоти випару, енергії іонізації, роботи виходу електронів та ін.) відкриває

щонайширші можливості в області створення новітніх матеріалів і технологій, принципово нових приладів і пристроїв.

Нині розроблені методи отримання і досліджені властивості порошкових систем найрізноманітнішого складу на основі *Fe, Ni, Co, Cu, Ag, W, Mo*, оксидів *Fe, Ni, Co, Cu, Al, Mg, Ti*.

Нанопорошки з "особливими" властивостями отримують, в основному, методом випару-конденсації в умовах швидкого охолодження. Випар матеріалу здійснюють різними способами: в плазмовому струмені, пропусканням струму, лазерним або електронним променем та ін. Проте надшвидке охолодження є обов'язковою умовою.

Отримання ультрадисперсних порошоків в імпульсній плазмі конденсаторного розряду характеризується надзвичайно високими швидкостями охолодження високотемпературного стану реакційної системи, досягнутого під впливом високоенергетичного імпульсу розрядного струму. Швидкість охолодження істотно вища, ніж у більшості процесів плазмового отримання ультрадисперсних порошоків з використанням плазми стаціонарних видів розряду. Завдяки цьому зменшується розмір часток, що утворюються, а також пригнічується зростання часток шляхом їх злиття при зіткненні.

Розроблений спосіб отримання нанопорошків методом електричного вибуху дротів. Через відрізок металевого дроту(фольга) пропускається імпульс струму, під дією якого дріт руйнується на найдрібніші частинки і пару. Розлітаючись з великою швидкістю, продукти руйнування швидко охолоджуються, і утворюється високодисперсний порошок. Залежно від роду газу, що оточує руйнований дріт, можна отримувати порошки металів, сплавів, порошки хімічних сполук або порошки композиційних сполук. Дисперсність порошку, структура часток і інші властивості визначаються параметрами розрядного контуру, матеріалом і геометричними розмірами дроту (фольга) і характеристиками газового середовища, в якому робиться

вибух. На основі цього способу відпрацьований технологічний процес отримання порошків з керованими властивостями.

Є виробы, де нанопорошки грають головну роль. Наприклад, це фотонні кристали або тонкі плівки. При правильному розташуванні часток строго заданого розміру вони здатні розкладати світло, а це треба для систем оптичного зв'язку. Інше застосування плівок з наночастками - нові облаштування магнітної пам'яті. У них кожна частка служить одним бітом інформації, а щільність, з якою частки і, відповідно, інформацію можна розмістити на плівці, в тисячі раз перевищує нинішню. Ці роботи пов'язані із створенням наносхем для електроніки наступного покоління. Така електроніка дозволить створювати принципово нові пристрої. Річ у тому, що чим тонше плівка, яку наносять на основу мікросхеми, тим менше в ній напруги. Плівки нанометрової товщини можна отримувати з таких речовин, які зовсім нещодавно застосовували для виготовлення електроніки було неможливо.

Уміння формувати тонкі плівки, причому робити їх не суцільними, а у вигляді окремих острівців нанометрового розміру, так звані квантові точки, дає можливість створювати потужні лазери, необхідні для нового покоління систем оптичного зв'язку.

Розробляється економічна технологія отримання з відроблених фотографічних фіксажних розчинів нанопорошків срібла. Нанодисперсне срібло пропонується використати при виробництві друкованих плат, в медицині для стерилізації розчинів, в побутових фільтрах для очищення води, в санітарній кераміці і інших областях.

Розроблені способи переробки різних твердих і рідких залізовмісних відходів і матеріалів, у тому числі відходів електролізного виробництва і низько збагачених концентратів заліза, що дозволяють отримувати нанопорошки заліза і оксидів заліза.

Застосовуються нанопорошки і в якості біологічно активних добавок.

## СИСТЕМИ З РІДКИМ ДИСПЕРСІЙНИМ СЕРЕДОВИЩЕМ

### СУСПЕНЗІЇ

*Суспензіями* називають мікрогетерогенні системи з рідким дисперсійним середовищем і твердою дисперсною фазою з розмірами часток вище, ніж в золях, тобто в діапазоні  $10^{-6}$ - $10^{-4}$  м. Концентровані суспензії називають пастами, пульпами, шламами.

#### *Способи отримання суспензій*

Суспензії мають ряд загальних властивостей з порошками, вони подібні по дисперсності. Якщо порошок помістити в рідину і перемішати, то вийде суспензія, а при висушуванні суспензія знову перетворюється на порошок. Тому способи отримання суспензій і порошоків однакові, лише при отриманні суспензій з'являється додаткова технологічна стадія - змішування порошку з дисперсійним середовищем.

Концентровані суспензії(пасти) можуть бути отримані як в результаті осідання більше розбавлених суспензій, так і безпосередньо розтиранням порошоків або масивних твердих тіл з рідинами.

#### *Властивості суспензій*

Оскільки частки суспензій мають порівняно великі розміри (вони видимі в мікроскоп), суспензії не виявляють осмотичного тиску і броунівського руху, вони не здатні до дифузії.

Суспензії одночасно поглинають і розсіюють світло. При цьому на відміну від опалесцируючих золів суспензії проявляють каламутність не лише при бічному освітленні, але і у світлі, що проходить. Проте суспензії, так само як і золи, здатні проявляти подвійне променезаломлення в потоці.

На поверхні часток суспензії, так само як і на поверхні агрегатів в золях, утворюється подвійний електричний шар. Електрокінетичний потенціал

суспензій має величину того ж порядку, що і  $\zeta$ -потенціал часток типових золів. Під дією електролітів суспензії коагулюють, тобто їх частки злипаються, утворюючи агрегати. Швидкість коагуляції в суспензіях не залежить від теплового зіткнення часток і не може наслідувати закономірності теорії кінетики коагуляції Смолуховського. Вона пов'язана в основному з властивостями поверхневих шарів. У певних умовах в суспензіях, так само як і в золях, утворюються просторові коагуляційні *структури, здатні до синерезису* - мимовільного зменшення об'єму системи з одночасним виділенням з нього дисперсійного середовища.

Явища *тиксотронії і реопексії* при дотриманні відповідних умов проявляються у суспензій майже завжди більшою мірою, чим у ліофобних золів.

*Тиксотронія* - це здатність структур після їх руйнування в результаті якої-небудь механічної дії мимоволі відновлюватися в часі.

*Реопексія* - утворення структурованих систем з агрегативно нестійких суспензій і золів з сильно анізодіаметричними частками при обертанні посудини.

#### *Седиментаційна і агрегативна стійкість суспензій*

Суспензії седиментаційно нестійкі: частки їх осідають під дією сили тяжіння, якщо щільність дисперсної фази не дуже близька до щільності дисперсійного середовища і в'язкість цього середовища не дуже велика. Проте седиментаційно-нестійка суспензія може бути як агрегативно стійкою (частки її можуть осідати кожна окремо, не коагулюючи), так і агрегативно нестійкою: частки її, осідаючи, зчіплюються під дією міжмолекулярних сил і утворюють агрегати-пластівці; осідання проходить дуже швидко. Агрегативну стійкість суспензії придбавають тоді, коли їх частки покриті сольватними оболонками, що складаються з молекул дисперсійного

середовища. Такі оболонки перешкоджають зчепленню часток, будучи (для розбавлених суспензій) чинником стабілізації.

Щоб утворилася сольватна оболонка на частках суспензії, дисперсійне середовище повинне добре змочувати поверхню часток дисперсної фази. Тому агрегативно стійкі у воді суспензії гідрофільних мінеральних порошоків ( $CaCO_3$ ,  $BaSO_4$ ,  $Al_2O_3$ ) і суспензії гідрофобної сажі у бензолі, оскільки вода добре змочує мінеральні порошки, а неполярна рідина (бензол) - сажу. Якщо ж змочування недостатньо, то сольватна оболонка не утворюється, і відбувається коагуляція.

Іноді при коагуляції суспензій утворюються великі пластівці, погано змочувані середовищем і спливаючі на поверхню. Таке явище називається *флокуляцією*.

Агрегативна стійкість суспензій полярних мінеральних порошоків обумовлена не лише сольватацією, але і утворенням ДЭС на межі розділу фаз внаслідок поверхневої дисоціації іоногенних мінеральних часток.

Суспензії полярних мінеральних порошоків в неполярних рідких вуглеводнях агрегативно нестійкі, частки в них коагулюють, утворюючи пластівці, внаслідок чого розділення середовища і фази відбувається швидко. Так поведуться, наприклад, суспензії оксиду заліза або алюмінію у бензолі. Проте ці суспензії можна зробити агрегативно стійкими, якщо до бензола додати яке-небудь ПАВ, наприклад, олеїнову кислоту. Молекули олеїнової кислоти, адсорбуючись на поверхні часток полярної фази, наприклад  $Al_2O_3$ , орієнтуються, прикріплюючись полярними групами  $-COOH$  до поверхні часток порошку; неполярні вуглеводневі ланцюги орієнтуються в дисперсійне середовище. Таку поверхню бензол добре змочує, і навколо часток  $Al_2O_3$  утворюється оболонка з молекул ПАВ - гідрофобізація поверхні.

Нестійка також суспензія сажі у воді. Але і її можна зробити стійкою, додаючи до води ПАВ. Орієнтація молекул буде протилежною, тобто

неполярні вуглеводневі радикали зв'яжуться з неполярною поверхнею сажі, а полярні групи, орієнтовані назовні, створять на поверхні часток сажі гідрофільні оболонки, що забезпечують змочування водою і сольватацію часток - *гідрофілізація* поверхні (рис. 4).

Отже, агрегативно стійкі суспензії полярних порошоків в полярних рідинах і неполярних порошоків в неполярних рідинах. Суспензії в різних середовищах стабілізують, додаючи до дисперсійного середовища розчинне в ній ПАВ. Останнє адсорбується на частках, вирівнює різницю полярності між часткою і середовищем і робить можливим утворення сольватної оболонки навколо часток дисперсної фази.

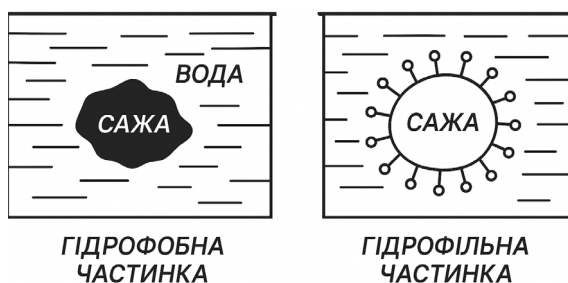


Рис. 4. Схема стабілізації суспензій у вуглеводневому середовищі (джерело - створено ШІ (DALL·E, OpenAI)).

Стабілізуючи за допомогою ПАВ деякі структуровані пасти, можна зробити їх текучими. Наприклад, пасти  $Al_2O_3$  або цементу у вазеліновій олії - структуровані і крихкі, оскільки поверхня часток полярного порошку погано змочена олією, і сили зчеплення часток нічим не ослаблені. Проте якщо до пасти додати трохи олеїнової кислоти, вона стає пластично-текучою, оскільки олеїнова кислота, адсорбуючись на полярних частках порошку, змінює їх поверхню і робить добре змочуваними вазеліновою олією. Взаємодія між вазеліновою олією і поверхнею часток порошку послабляє дію сил молекулярного зчеплення, екрануючи їх сольватним шаром.

Агрегативно стійкі і нестійкі суспензії проявляють істотні відмінності при утворенні опадів в результаті коагуляції. У агрегативно стійких системах осідання часток відбувається повільно і формується дуже щільний осад. Пояснюється це тим, що поверхневі шари перешкоджають агрегації часток.

Ковзаючи один по одному, частки можуть перейти в положення з мінімальною потенційною енергією. У агрегативно нестійкій системі осідання часток відбувається значно швидше внаслідок утворення агрегатів. Проте осад, що утворюється, має набагато більший об'єм, оскільки частки зберігають те випадкове взаємне розташування, в якому вони опинилися при першому ж контакті, сили зчеплення між ними сумірні з їх силою тяжіння або більше її. Дослідження показують, що найбільш вірогідні цепочечні і спіральні первинні агрегати, з яких потім виходять опади великого об'єму.

Відмінності седиментаційних об'ємів агрегативно стійких і нестійких суспензій найчіткіше проявляються при середніх розмірах часток. Великі частки нестійких систем завдяки значній силі тяжіння утворюють щільніший осад, а дуже дрібні частки в стійких системах осідають повільно, і опади виходять надзвичайно рухливими.

### *Колоїдний захист*

Як відомо, типові колоїдні системи дуже чутливі до дії електролітів. Проте при введенні в золь або суспензію певних ВМС і довголанцюгові ПАВ і утворенні на поверхні часток відповідного адсорбційного шару стійкість системи може бути істотно підвищена. Таке явище дістало назву *колоїдного захисту*.

Речовинами, здатними обумовлювати колоїдний захист, є білки, вуглеводи, пектини, а для систем з неводним дисперсійним середовищем - каучук. Часто ці речовини називають *захисними колоїдами*, хоча така назва є невірною і пояснюється лише історичною традицією. Сучасна назва подібних речовин - стабілізатори.

Колоїдний захист пов'язаний з дією адсорбційно-сольватного чинника. Великого розвитку досягають сольватні шари в результаті адсорбції довголанцюгових ПАВ і ВМС. Великі розміри молекул, що несуть власні сольватні оболонки, створюють на поверхні часток адсорбційно-сольватні

шари значної протяжності і щільності, які перекривають не лише першу, але і другу потенційну яму. Стійкість таких сильно ліофілізованих суспензій близька до стійкості ліофільних систем. Наявність таких шарів доводиться електронномікроскопічними знімками. Наприклад, адсорбційні шари метилцелюлози на частках полістиролу мають товщину 70-100 Å.

Численні дослідження властивостей адсорбційно-сольватних шарів, що проводилися Ребіндером і його школою, показали, що ці структури слід розглядати як двовимірні квазікристалічні прошарки, а у разі адсорбції ВМС - як ліофільні плівкові драгли. Такі шари мають опір зрушенню і високу в'язкість і не устигають «видавитися» за короткий час зіткнення часток, утворюючи, таким чином, *«структурно-механічний бар'єр»*, що перешкоджає контакту часток. Ребіндер підкреслював, що разом з цим, для стабілізації важливо, щоб поверхнєве натягнення на зовнішній поверхні адсорбційно-сольватного шару було мале і не різко зростало на підступах до частки. Інакше, коагуляція відбувається шляхом зчеплення оболонок.

Макромолекули білків і інших полімерів розгортаються в адсорбційному шарі таким чином, що гідрофільні частини звернені до водної частини, утворюючи в ній вільні петлі і складки сегментів ланцюгів. Ще більшу міцність мають змішані плівки, що утворюються при введенні малорозчинних ПАВ в адсорбційний шар желатину. Орієнтація молекул ПАВ полярними групами у бік желатину створює додаткові контакти. Ці плівки представляють великий інтерес як моделі біологічних мембран.

Адсорбційні шари структуруються внаслідок орієнтації молекул і бічної когезії (тяжіння полярних груп, утворення водневих зв'язків і так далі). Міцність полімерних шарів збільшується в часі (на відміну від шарів ПАВ), досягаючи граничного значення лише через декілька годин внаслідок уповільненої дифузії макромолекул і повільної їх орієнтації на межі розділу фаз.

Стабілізація, обумовлена особливими структурно-механічними властивостями адсорбційних шарів, може привести до практично необмеженого підвищення стабільності дисперсних систем аж до повної їх фіксації, утворення суцільних просторових структур - драглів. Таким чином, адсорбційні макромолекулярні шари є дуже сильним чинником стабілізації, забезпечуючи стійкість дисперсних систем навіть при дуже високих концентраціях дисперсної фази.

Разом із структурно-механічними властивостями (висока в'язкість і механічна міцність), стабілізуюча дія цих шарів обумовлена і іншими причинами. Так, в проміжку між двома частками, оточеними адсорбційно-сольватними шарами, відбувається збільшення концентрації, а, отже, виникає осмотичний розклинюючий тиск.

Вплив електричних зарядів на міцність макромолекулярних адсорбційних шарів виявляється складнішим, ніж у разі сольватних шарів, утворених низькомолекулярними ЛГШИ або чистим розчинником. Підвищення заряду (наприклад, в результаті дисоціації іоногенних груп макромолекул), що посилює в усіх випадках гідратацію, разом з цим створює сили відштовхування між макромолекулами, зменшуючи бічну когезію, а, отже, і міцність. Встановлено, що міцність адсорбційних шарів желатину виявляється найбільшою в ізоелектричній точці (ИЭТ) (при  $pH = 4.7$ ). Таким чином, можна свідомо управляти міцністю адсорбційних шарів, а, отже, і стійкістю дисперсних систем, змінюючи  $pH$ , концентрацію іонів, вводячи добавки ПАВ, електролітів і так далі.

Нарешті, при зближенні таких часток відбувається різке зниження ентропії внаслідок обмеження свободи руху сегментів ланцюгів, у зв'язку з перекриттям полімерних шарів. Чиннику ентропії стабілізації в сучасних роботах надається велике значення.

Стабілізатори надають золю або суспензії властивості розчину цієї речовини. Наприклад, частинки кварцу або металу, захищеного

адсорбційним шаром білку, стійкі, обратимі, і по своїй поведінці не відрізняються від макромолекул білку. У присутності ВМС золи, взагалі невіддатливі концентрації до високого вмісту дисперсної фази, можна випарувати насухо, і потім отриманий сухий залишок можна знову розчинити. Прикладом таких дисперсних систем можуть служити медичні бактерицидні препарати - *протаргол і коларгол* - золі металевого срібла, захищені білками. Вони зберігаються у вигляді щонайтонших порошоків і «розпускаються» у воді. Цікаво, що бактерицидна дія, властива важким металам, не екранується білковою оболонкою.

Електрофоретична рухливість Уэф часток, що адсорбували достатню кількість стабілізатора, зазвичай рівна Уэф молекул полімеру. Нарешті, захищені дисперсії при додаванні електролітів не підкоряються правилу Шульце-Гарди, а поведуться як розчини стабілізатора, причому для виділення дисперсної фази в осад потрібно ту ж кількість електроліту, що і для осадження ВМС. Істотно також, що реагент, здатний осаджувати захисну речовину, осаджує і захищену дисперсію навіть у тому випадку, якщо початковий золь індиферентний до цього реагенту. Так, золі, захищені желатином, втрачають стійкість при додаванні таннідів, що утворюють з желатином нерозчинну сполуку, тоді як незахищені золи не чутливі до дії таннідів.

Для характеристики захисної дії різних ВМС Зігмонді запропонував так зване *золоте число*.

Під *золотим числом* мають на увазі число мг ВМС, яке необхідно додати до 10 мл червоного золю золота для того, щоб запобігти його коагуляції при введенні в систему 1 мл 10 %-го розчину NaCl.

Для визначення захисної дії ВМС замість золю золота використовують також золі срібла, гідроксиду заліза, барвника конго-рубін і інші. В цьому випадку говорять про *срібний, залізний, рубіновий* і інших числах. Чим більше золоте число, тим менше захисна дія стабілізатора (таблиця. 6).

Таблиця 6.

## Золоте, рубінове і залізне числа для різних ВМС

Стабілізатор	Число		
	золоте	рубінове	залізне
Желатин	0.008	2.5	5
Гемоглобін	0.05	0.8	1.6
Казеїн	0.01	0.4	0.8
Ячний альбумін	0.15	2.0	15
Крохмаль	25	20	-
Олеат натрію	0.4-0.1	-	-

Іноді введення в систему дуже малих кількостей ВМС, недостатніх для забезпечення захисної дії, призводить не до захисту, а до флокуляції (особливий вид коагуляції, що супроводжується утворенням великих рихлих пластівців дисперсної фази), тобто поріг коагуляції виявляється нижче, ніж для початкового золю. Це явище називається *сенсibiliзацією*.

Можливі два механізми астабілізуючої дії ВМС: нейтралізація поверхневого заряду частки протилежно зарядженим макроіоном і одночасна адсорбція макроіона або молекули на декількох частках. При останньому механізмі молекула (макроіон) ВМС є як би містком між частками, зв'язуючи їх один з одним. Містковим механізмом, наприклад, пояснюється агрегація еритроцитів в крові.

Явище сенсibiliзації, завдяки порівняльній дешевизні флокулянтів широко використовується для осадження суспензій і золів різної природи в процесах водоочистки, освітлення розчинів, закріплення ґрунтів, управління структуроутворенням ґрунтів.

Флокулянти підрозділяють на природні і синтетичні; неорганічні і органічні; іоногені і неіоногені. З неорганічних флокулянтів застосовується

активна кремнієва кислота. До природних органічних флокулянтам відносяться крохмаль, карбоксиметилцелюлоза та ін. Найбільше застосування отримав поліакриламід, що випускається промисловістю, має молярну масу близько  $10^6$  і що добре розчиняється у воді. У процесах водоочистки найчастіше використовують полівініловий спирт. В якості катіонних флокулянтів використовують четвертинні амонієві солі на основі полістиролу і полівінілтолуолу.

### *Застосування суспензій*

Суспензії мають виключно велике значення в природі і техніці, що далеко перевершує значення типових золів з твердою дисперсною фазою. До суспензій при достатньому змісті вологи відносяться ґрунти і ґрунти; річкова, морська і озерна вода; глиняне тісто, використовуване в керамічному виробництві; цементні і вапняні розчини, вживані у будівельній справі. Суспензіями є суспензії пігментів в органічних середовищах, що застосовуються в якості масляних фарб і кольорових лаків, суспензії графіту і вугілля, використовувані для створення центрів кристалізації з метою відвертання утворення накипу в котлах і так далі. У хімічній промисловості з суспензіями доводиться зустрічатися при отриманні солей в мікрочастинчатому виді, при виробництві каталізаторів і добрив.

У інституті біохімічної фізики РАН було запропоновано використати для очищення крові високодисперсні магнітні сорбенти. Кров пропускають через намагнічені суспензії. В результаті з неї виділяються як високомолекулярні сполуки, наприклад міоглобін, так і низькомолекулярні - барбітурати.

Суспензії наноалмазів використовують для вирощування алмазних ниток, діаметр яких може досягати декількох нм. Після видалення води виходить алмазна «повсть», використовувана в мікроелектроніці. Теплопровідність такого матеріалу в 60-100 разів більша, ніж у основного

матеріалу мікроелектроніки - кремнію. Алмазна «повість» незамінна як наповнювач для виготовлення конструкційних елементів мікросхем, від яких необхідно відводити велику кількість тепла.

Суспензії у величезних кількостях використовують при збагаченні сировини - флотація, гідравлічна класифікація.

Водно-вугільні суспензії є ідеальним об'єктом з точки зору транспортування органічного палива. В порівнянні з кусковим вугіллям суспензії легко перекачуються на досить великі відстані, перевозяться наливними судами. При цьому час навантажувально-розвантажувальних робіт скорочується в десятки разів. Використання водно-вугільних суспензій дозволяє скоротити витрати на приготування палива і його транспортування в порівнянні із звичайним вугіллям в 1.5 - 4 рази. Глибина згорання водно-вугільного палива дозволяє скоротити викиди в атмосферу чадного газу і оксидів азоту в 4-20 разів. Енергетичні характеристики водно-вугільних суспензій або аналогічні звичайному вугільному паливу, або перевершують їх завдяки виникненню ефекту низькоенергетичного розкладання води з подальшим згоранням продуктів і виділенням додаткової теплової енергії.

Отримання матеріалів із заданими властивостями у багатьох випадках включає в якості технологічних процесів утворення часток дисперсної фази і їх коагуляцію в рідкому дисперсійному середовищі. З іншого боку, коагуляція і осадження суспензій є одним з етапів процесу водоочистки; це відноситься не лише до шкідливих побутових суспензій і відходів різних технологічних процесів, але і до спеціально отримуваних золів гідроксидів металів, які вводяться у воду для уловлювання домішок ПАВ і іонів важких металів. Методи управління цими процесами ґрунтовані на застосуванні до конкретних систем загальних закономірностей добування і руйнування дисперсних систем, у поєднанні з вивченням їх специфічних властивостей, особливо здібності до формування просторових дисперсних структур з характерними механічними властивостями.

## ЕМУЛЬСІЇ

*Емульсії* - це вільнодисперсні системи, в яких середовище і фаза є рідинами. Обидві рідини, що утворюють емульсію, мають бути нерозчинними або мало розчинними один в одному, і в системі має бути присутнім стабілізатор (емульгатор). Емульсії тим седиментаційний стійкіше, чим ближче щільність обох фаз.

Від типових ліофобних емульсій слід відрізнити так звані критичні - ліофільні емульсії. *Критичні емульсії* - це системи, що утворюються зазвичай з двох рідин (наприклад, аніліну і води, ізоамілового спирту і води), що обмежено змішуються, при температурах, дуже близьких до критичної температури змішення, коли поверхневе натягнення на межі двох фаз стає дуже малим (близько  $10^{-5}$  Н/м), і теплового руху молекул вже вистачає для диспергування однієї рідини в іншій. В результаті такого мимовільного диспергування утворюється щонайтонша емульсія, в якій коалесценція окремих крапельок урівноважується прагненням обох рідин рівномірно розподілитися в об'ємі.

Всяка критична емульсія є термодинамічно стійкою системою, для існування якої не потрібно емульгатор. Іншим відмітними властивостями критичної емульсії є можливість існування її лише в дуже вузькому температурному інтервалі і непостійність часток дисперсної фази: крапельки критичної емульсії увесь час утворюються в системі і негайно ж зникають, нагадуючи в цьому відношенні асоціати, що утворюються в рідині в результаті флуктуації її щільності.

### *Класифікація і властивості емульсій*

Звичайні ліофобні емульсії класифікують або по полярності дисперсної фази і дисперсійного середовища, або по концентрації дисперсної фази в системі.

Згідно першої класифікації розрізняють:

1. Емульсії 1-го роду (прямі) - крапельки органічної рідини(олії) розподілені у водному середовищі. Такі емульсії означають як О/В.

2. Емульсії 2-го роду (зворотні) - крапельки води диспергують в органічній рідині. Це емульсії типу В/О.

3. Множинні емульсії - дисперсна фаза містить крапельки дисперсійного середовища. Множинні емульсії виникають в проміжній області об'ємних співвідношень, коли ніякий тип емульсії не є переважним, і система в рівній мірі здатна утворювати прямі і зворотні емульсії. Такі складніші системи означають як О/В/О або В/О/В. Відомі також п'ятикратні емульсії типу О/В/О/В/О.

По концентрації емульсії підрозділяють на розбавлені, концентровані і висококонцентровані.

Розбавлені емульсії містять до 0.1 об'ємного % дисперсної фази. Типовим прикладом таких систем може служити емульсія машинної олії в конденсаті (пряма емульсія), що утворюється при роботі парових машин.

Відмітною особливістю розбавлених емульсій є малий розмір крапель (порядку  $10^{-7}$  м), який близький до розміру колоїдних часток. Крім того, можливе існування таких систем без введення в систему емульгатора. Проте, частки цих емульсій виявляють електрофоретичну рухливість і, отже, несуть електричний заряд. Заряд виникає на частках дисперсної фази таких емульсій в результаті адсорбції неорганічних іонів, які можуть бути присутніми в середовищі в незначних кількостях. Розрахунок електростатичних сил відштовхування показує, що вони малі в порівнянні з твердими частками. Це пояснюється, передусім, тим, що поверхневий заряд розподілений дифузно в обох рідких фазах, і лише частина міжфазного стрибка потенціалу доводиться на дисперсійне середовище, що сильно знижує висоту потенційного бар'єру, який виникає в ній.

Розбавлені емульсії за своїми властивостями найбільш схожі з гідрофобними золями. Вони підкоряються правилу Шульце-Гарди,

багатозарядні іони змінюють знак заряду часток, для них існує критичне значення електрокінетичного потенціалу. Агрегативної стійкості розбавлених емульсій сприяє також надзвичайно мала часткова концентрація цих систем, що обумовлює дуже рідкісні зіткнення крапельок. Проте при зіткненні відбувається повне і легке їх злиття - *коалесценція*. Тому розбавлені емульсії з незахищеними крапельками можуть існувати в метастабільному стані лише в дуже сприятливих умовах.

*Концентровані емульсії* містять до 74 об'ємних % дисперсної фази. Цю концентрацію вказують як максимальну тому, що вона у разі монодисперсної емульсії відповідає максимально можливому об'ємному змісту недеформованих сферичних крапель незалежно від їх розміру. Для полідисперсних емульсій вказана межа є умовною, оскільки в цих емульсіях маленькі крапельки можуть розташовуватися між великими.

Концентровані емульсії агрегативно нестійкі, вони не можуть існувати без присутності в системі емульгатора.

*Висококонцентровані або желатинові емульсії* містять понад 74 об'ємних % дисперсної фази. Їх відмітною здатністю є деформація крапельок дисперсної фази, внаслідок чого вони набувають форми многогранників, розділених тонкими плівками - прошарками дисперсійного середовища. Такі емульсії при розгляді в мікроскоп схожі на стільники (рис. 5).

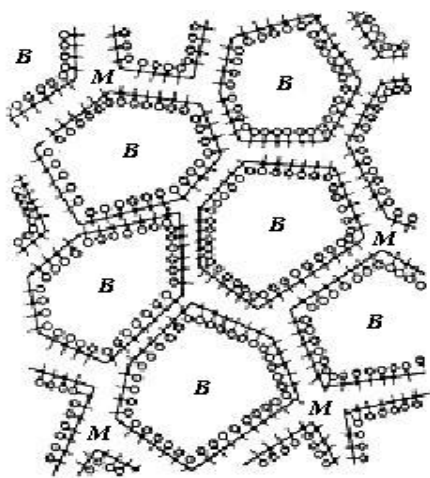


Рис. 5. Будова висококонцентрованої емульсії В/О (Ульберг З. Р., Тананайко Ю. М., Картель М. Т. Колоїдна хімія : підручник. Київ : Академперіодика, 2016. 416 с.)

Мінімальна товщина прошарків складає близько 100 Å. При подальшому потоншенні плівки розриваються і система руйнується в процесі коалесценції. Внаслідок щільної упаковки крапельок висококонцентровані емульсії не здатні до седиментації і мають механічні властивості, схожі з властивостями драглів. Тому їх називають желатиновими. Природно, що особливі механічні властивості висококонцентрованих емульсій проявляються тим більшою мірою, чим вище їх концентрація. Так рухливість емульсії О/В зі змістом дисперсної фази, що трохи перевищує 74 об'ємних %, ще досить висока. Емульсії ж, що містять 95% вуглеводню, мають вже властивості, подібні до властивостей драглю, наприклад, їх можна різати ножом.

Висококонцентровані емульсії можна отримати з дуже високим вмістом дисперсної фази. Наприклад, емульгуючи бензол в 1%-му розчині олеату натрію, вдається отримати емульсію, що містить понад 99% дисперсної фази. Висококонцентровані емульсії, в яких досягнута максимально можлива концентрація дисперсної фази, називають *граничними або гранично концентрованими*.

Прикладами висококонцентрованих емульсій є вершкове масло, маргарин, консистентні мастила, бітуми, широко вживані для гудривання доріг, емульсивні фарби та ін.

### *Методи встановлення типу емульсії*

*Метод розбавлення фаз.* Невелику порцію емульсії змішують з водою. Якщо емульсія рівномірно розподіляється за усім обсягом води, то, отже, вода - дисперсійне середовище і ця емульсія є прямою(О/В). Якщо ж випробовувана емульсія з водою не змішується, а змішується з олією, то це - зворотна емульсія(В/О).

*По розчинності барвника.* Невеликий об'єм емульсії змішують з барвником, розчинним тільки в одній з рідин, наприклад, з барвником судан

III, розчинним тільки у вуглеводнях. Після цього емульсію розглядають в мікроскоп. Якщо на незабарвленому фоні спостерігаються забарвлені крапельки, то ця емульсія - першого роду(O/B). Якщо, навпаки, фон виявиться забарвленим, а крапельки - ні, то ця емульсія має тип В/О.

*По змочуванню поверхні.* Емульсії першого роду змочують гідрофільні поверхні - крапля емульсії розтікається по поверхні скла і не розтікається по поверхні парафіну; емульсії другого роду змочують гідрофобні поверхні - крапля емульсії розтікається по поверхні парафіну і не розтікається по поверхні скла.

*Метод флуоресценції.* Емульсії типу В/О під дією ультрафіолетового випромінювання можуть набувати видимого в темній камері забарвлення. Емульсії типу О/В зазвичай не флуоресціюють. Застосовність методу обмежена низькими і середніми концентраціями дисперсної фази.

*Кондуктометричний метод.* Електропровідність прямої емульсії близька до електропровідності води. Для зворотних емульсій її значення на декілька порядків нижче (зазвичай не менше чим в 10<sup>4</sup> раз). Метод не завжди застосований до концентрованих емульсій.

*Змочування фільтрувального паперу.* Якщо при нанесенні краплі емульсії на фільтр рідина швидко поширюється по поверхні, залишаючи в центрі невелику краплю, то у більшості випадків це означає, що дисперсійним середовищем є вода. Метод має обмежене застосування.

#### *Агрегативна стійкість емульсій*

Емульсії, як і усі мікрогетерогенні системи, агрегативно нестійкі із-за надлишку вільної енергії на міжфазній поверхні. Їх агрегативна нестійкість проявляється в мимовільному злитті крапельок один з одним. У межі це може призводити до повного руйнування емульсії і розділенні її на два шари.

Агрегативну стійкість емульсій характеризують або швидкістю розшарування, або тривалістю існування (часом життя) окремих крапельок в контакті один з одним або з міжфазною поверхнею.

По першому методу знаходять об'єм дисперсної фази (чи середовища), що відшарувалася за певний момент часу. Таким чином, можна отримати кінетичну криву, що характеризує стійкість емульсії.

Якщо кількість фази, що виділилася, пропорційна часу, то стійкість емульсії можна охарактеризувати також часом її існування  $t = H/U$ , де  $H$  - висота стовпа емульсії,  $U$  - швидкість виділення фази.

На агрегативну стійкість емульсії найсильніше впливають природа і вміст в системі емульгатора. З термодинамічної точки зору емульгатор, адсорбуючись на міжфазній межі, знижує міжфазний натяг ( $\sigma$ ). Застосування ПАР в деяких випадках знижує величину  $\sigma$  настільки, що відбувається мимовільне диспергування з одержанням істинно ліофільних нескінченно стійких емульсій. До них відносяться, наприклад, емульсори (мастильно-охолоджувальні емульсії), а також критичні емульсії. При утворенні критичних емульсій пограничне значення натягу настільки мало (менше  $10^{-4}$  Н/м), що воно повністю компенсується чинником ентропії. Орієнтування ПАР в емульсіях дотримується правила зрівнювання полярностей Ребіндера: полярні групи ПАР звернені до полярної фази, а неполярні радикали - до неполярної фази.

Окрім адсорбційно-сольватного чинника агрегативної стійкості при стабілізації емульсій проявляється також дія електростатичного чинника, оскільки частенько емульгатори мають іонну будову (олеат натрію). Виникаючий енергетичний бар'єр сприяє появі сил відштовхування між крапельками, що зближуються, і перешкоджає коалесценції. Підвищення у відомих межах концентрації емульгатора в системі сприяє збільшенню стійкості емульсії.

### *Властивості емульгаторів. Гідрофільно-ліпофільний баланс*

Природа емульгатора визначає не лише стійкість, але і тип емульсії, що утворюється. Досвід показує, що водорозчинні емульгатори краще стабілізують прямі емульсії, а маслорозчинні емульгатори - зворотні емульсії (*правило Банкрофта*). Це цілком зрозуміло, оскільки емульгатор перешкоджає злиттю крапельок тільки тоді, коли він знаходиться у поверхні із зовнішнього боку крапельки, тобто краще розчиняється в дисперсійному середовищі.

В якості емульгаторів можуть застосовуватися найрізноманітніші за природою речовини: ПАР, молекули яких містять іоногені полярні групи(мила), неіоногені ПАР, високомолекулярні сполуки (ВМС). Здатність, що емульгує, мають також порошки. Стабілізація емульсій за допомогою неорганічних електролітів неможлива внаслідок недостатньої адсорбції їх іонів на міжфазній межі М/В. Дослідженню механізму дії емульгаторів присвячена велика кількість робіт, проте питання це ще далеке від остаточного рішення.

Здатність емульгатора забезпечувати високу стійкість емульсії того або іншого типу визначається будовою молекули ПАР і енергією її взаємодії з полярним або неполярним середовищами. Однією з перших якісних спроб пояснення такої вибіркості стала «теорія клину», згідно якої прямі емульсії олії у воді утворюються при введенні в систему молекул ПАР з сильно гідратованою («великою») полярною групою і помірно розвиненою гідрофобною частиною (наприклад, олеат натрію). Зворотні емульсії, згідно з цими уявленнями, стабілізуються молекулами ПАР із слабо гідратованою полярною групою і сильно розвиненою вуглеводневою частиною, що переважно містить 2-3 вуглеводневі ланцюги (рис. 6), як у разі мила багатозарядних іонів (олеат кальцію, алюмінію). Коротколанцюгові спирти і жирні кислоти з числом атомів вуглецю в ланцюзі  $nC < 8$  не є типовими емульгаторами. Найкращу здатність, що емульгує, мають ПАР з  $nC = 10^{18}$ .

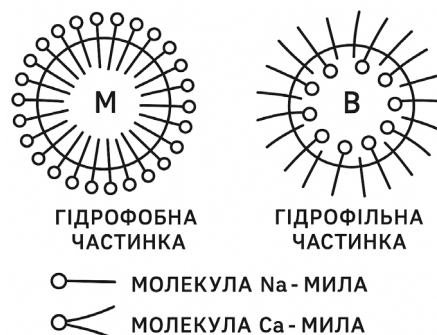


Рис. 6. Схема стабілізації емульсії мила (джерело - створено ШІ (DALL·E, OpenAI)).

З подальшим зростанням ланцюга здатність, що емульгує, слабшає. Ця закономірність призводить до уявлення про деяке оптимальне співвідношення гідрофільних і ліпофільних властивостей дифільних молекул ПАР, необхідних для емульгуючої дії.

Гідрофільні властивості визначаються взаємодією полярної групи з водою, ліпофільні - взаємодією неполярного вуглеводневого радикала з олією. В результаті переважаючої гідрофільності коротколанцюгових ПАР відбувається втягування їх з пограничного шару у водну фазу (рис. 7).

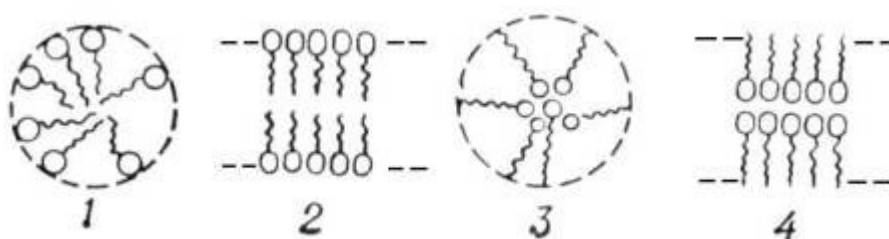


Рис. 7. Гідрофільні властивості емульсії (Ульберг З. Р., Тананайко Ю. М., Картель М. Т. Колоїдна хімія : підручник. Київ : Академперіодика, 2016. 416 с.)

Подібна роль співвідношення геометричних розмірів полярної групи і вуглеводневої частини молекули ПАР в здатності до стабілізації емульсії того або іншого роду безперечна; в той же час ясно, що така спрощена «геометрична» схема носить дуже спрощений характер.

Енергетичні теорії ґрунтуються на закономірностях, що виражаються правилом Банкрофта і системою ГЛБ. Вони розглядають тип емульсії як результат взаємодії молекул ПАР з рідинами фаз. Серед різних схем

кількісного опису здатності ПАР до стабілізації емульсій найбільше поширення отримала напівемпірична характеристика гідрофільно-ліпофільного балансу (ГЛБ) молекул ПАР.

Існує ряд спроб охарактеризувати єдиним числом ГЛБ співвідношення розвиненості полярної і неполярної частин молекул ПАР, зв'язати за допомогою цієї величини властивості молекул ПАР і особливості емульсій, що стабілізуються ними. Використовувалися, наприклад, такі параметри, як число оксиетиленових груп в молекулах неіоногенних ПАР, теплота гідратації полярних груп, хроматографічні характеристики молекул ПАР і тому подібне. Значення ГЛБ для молекул ПАР, можуть бути, зокрема, визначені аддитивним складанням емпірично знайдених так званих групових чисел  $V_i$  усіх груп, що становлять молекулу:

$$\text{ГЛБ} = \sum V_i + 7$$

Значення групових чисел для деяких радикалів приведені в таблиці 7. У таблиці 8 дані приклади розрахованих таким чином величин ГЛБ деяких ПАР.

Таблиця 7

Значення групових чисел

Група	Групове число	Група	Групове число
$-SO_4Na$	38.7	$-OH$	1.9
$-COOK$	21.1	$-O -$	1.3
$-COONa$	19.1	$-(C_2H_4O) -$	0.33
$\equiv N$	9.4	$-(C_3H_6O) -$	-0.15
$-COOH$	2.1	$=CH -$ , $-CH_2$ $-$ , $-CH_3$	-0.475

Таблиця 8

Гідрофільно-ліпофільний баланс деяких ПАР

ПАР	ГЛБ
-----	-----

Лаурилсульфат натрію	40
Олеат калію	20
олеат натрію	18
Бутанол	7.0
Моностеарат гліцерину	3.8
Олеїнова кислота	1.0

Слід зазначити, що число ГЛБ відбиває, передусім, співвідношення(різниця) гідрофобності вуглеводневого ланцюга і гідрофільності полярної групи молекул ПАР. Великі значення ГЛБ відповідають гідрофільним ПАР - стабілізаторам прямих емульсій; найвищі - відповідають міцелоутворюючих ПАР. Навпаки, малі значення ГЛБ характерні для олеофільних ПАР - стабілізаторів зворотних емульсій.

Строго в кількісному співвідношенні, але, в той же час складніше для експериментального визначення запропоноване Кругляковим в якості характеристики здатності ПАР, що емульгує, гідрофільно-олеофільне співвідношення (ГОС). Ця величина дорівнює відношенню робіт адсорбції з вуглеводневої  $W_0$  і з водної  $W_B$  фаз, які дорівнюють зміні стандартних хімічних потенціалів під час переходу молекул ПАР з об'єму відповідної фази в поверхневий шар:

$$W = - \Delta\mu_{0(s)} = \mu_0(s) - \mu_0,$$

$$ГОС = \frac{W_0}{W_B}.$$

ГОС можна також виразити через одну з цих величин і коефіцієнт розподіл у молекул ПАВ між водою і вуглеводневою фазами. Це відповідає згаданому вище правилу Банкрофта.

Для отримання емульсій медичного призначення особливо широко застосовуються оксиетильовані не іоногені ПАР (таблиця. 9). Речовини типу Пльороник можуть застосовуватися для отримання дисперсій лікарських препаратів, що вводяться в систему кровообігу. Вони були використані для емульгування перфторуглеродів, запропонованих в якості переносників

кисню в штучній крові. ПАР типу Твін використовуються найчастіше для отримання лікарських емульсій зовнішнього застосування.

Таблиця 9.

*ГЛБ емульгаторів медичного призначення*

Назва ПАВ	Хімічний склад	ГЛБ
Плюроник 68	Сополімер етилен- і пропіленгліколю (80 % оксиетильних ланцюгів, молярна маса пропіленоксида 1750)	29
Плюроник 65	Те ж (50 % оксиетильних ланцюгів, молярна маса пропіленоксида 1750)	17
Плюроник 103	Те ж (30 % оксиетильних ланцюгів, молярна маса пропіленоксида 325050)	9.0
Твін 20	Оксиетильований монолаурат сорбітану(21-27 приєднаних молекул оксиду етилену)	16.7
Твін 60	Оксиетильований моностеарат сорбітану(18-22 приєднаних молекул оксиду етилену)	14.9
Твін 81	Оксиетильований моностеарат сорбітану(5 приєднаних молекул оксиду етилену)	10.0

Цікаві властивості мають природні емульгатори *лецитин і холестерин*. *Лецитин і інші фосфоліпіди - найважливіші складники різних біологічних об'єктів. Лецитин - прекрасний стабілізатор* емульсій О/В. Холестерин стабілізує емульсії В/О. Корран вивчав дію суміші цих речовин, що емульгувала, в системі маслинова олія - вода. Він знайшов, що при відношенні кількості лецитину до холестерина в суміші вище 8 виходять емульсії О/В, а при меншому відношенні - В/О.

З інших природних емульгаторів добре вивчені сапоніни і білки - альбумін, казеїн, желатин та ін. Структура захисних шарів тут абсолютно інша в порівнянні з низькомолекулярними ПАР. Якщо у разі низькомолекулярних ПАР молекули адсорбуються на міжфазній межі і утворюють (внаслідок сильної бічної когезії неполярних ланцюгів) структуровані орієнтовані шари, які за механічними властивостями подібні

до гелеподібних конденсаційних структур, то у разі ВМС ці шари є тривимірними сітками, розташованими завжди з боку дисперсійного середовища. Сітчасті структури міцні і не руйнуються при розбавленні емульсій і видаленні дисперсійного середовища. Високомолекулярні емульгатори також підкоряються правилу Банкрофта, оскільки тривимірна сітка завжди утворюється з того боку межі розділу, де розчинні ВМС. Структуровані прошарки між краплями концентрованої і висококонцентрованої емульсії надають системі яскраво виражені твердообразні властивості.

Хорошу стабілізуючу здатність мають не лише ПАР, але і тонко подрібнені порошки, що не мають поверхневої активності, наприклад, крейда, глина, сажа, гіпс та ін. В результаті адгезійної взаємодії частки порошку збираються на міжфазній поверхні, утворюючи міцну просторову коагуляційну структуру, що перешкоджає коалесценції. Зрозуміло, що якщо твердий емульгатор краще змочується водою (наприклад, каолін), така «броня» виникає з боку водної фази; при цьому утворюється пряма емульсія. Якщо ж емульгатор краще змочується неполярною рідиною (сажа), то утворюється зворотна емульсія (рис. 8.8).

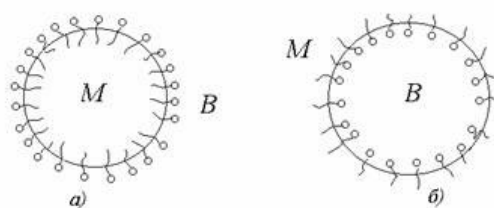


Рис.8. Схема крапель емульсії (а-пряма, б-зворотна) (Мчедлов-Петросян В. О., Лебідь В. І. та ін. Фізична хімія. Колоїдна хімія : підручник. Харків : ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2015. 588 с)

Частенько емульсії, стабілізовані чистим твердим емульгатором, недостатньо стійкі. Щоб отримати дуже стійку емульсію потрібно модифікувати поверхню твердого емульгатора шаром ПАР, що хімічно зв'язується. При цьому поверхня крапель покривається «бронюючою»

оболонкою високої міцності. В даному випадку також використовується структурно-механічний чинник стабілізації.

Стабілізація емульсії твердим емульгатором можлива тільки за умови, що розмір часток порошку менше розміру крапельок емульсії. В той же час занадто дрібні частки порошку, здатні здійснювати інтенсивний броунівський рух, не прилипають до поверхні крапельок і не утворюють захисного шару. Так емульсії типу О/В отримують тільки за допомогою золя  $As_2S_3$  з досить великими частками. Високодисперсні золі  $As_2S_3$ , так само як і грубий осад  $As_2S_3$ , не здатні стабілізувати емульсії.

Встановлено, що стабілізації мікрогетерогенних емульсій сприяє мимовільне утворення ультрамікрогетерогенних емульсій (*мікроемульсій*) навколо часток. Мікроемульсії (діаметр крапельок 10-100 нм) утворюються внаслідок турбулентності в приповерхневих шарах часток основної емульсії. Шари крапельок мікроемульсій виступають в ролі структурно-механічного бар'єру, що уповільнює коагуляцію основної емульсії (рис. 8).

### *Звернення фаз емульсій*

*Зверненням (інверсією) фаз* називають зміну типу емульсії, тобто переходи емульсії О/В в емульсію В/О і навпаки.

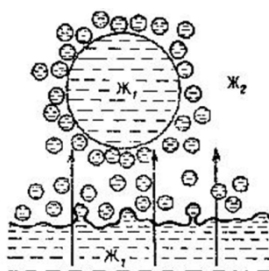


Рис. 9. Звернення фаз емульсій (джерело - Ульберг З. Р., Тананайко Ю. М., Картель М. Т. Колоїдна хімія : підручник. Київ : Академперіодика, 2016. 416 с.)

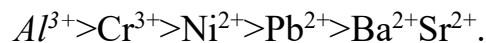
Інверсія здійснюється різними способами. Розглянемо найважливіші з них.

*Добавка емульгатора протилежної дії(антагоніста). Антагонізм Лецитино-холестерину, з яким пов'язано звернення фаз емульсії при зміні співвідношення цих емульгаторів грає значну роль у біологічних процесах, оскільки дуже часто лецитин і холестерин є присутніми разом.*

*Введення в емульсію речовин, що взаємодіють з емульгатором. Якщо до емульсії рослинної олії, стабілізованої натрієвим милом, додати  $\text{CaCl}_2$ , то пряма емульсія переходить в зворотну. Це пояснюється утворенням по реакції обміну слабкогідратованих кальцієвого (стронцієвих та ін.) мила, нерозчинного у воді і емульсій, що є стабілізаторами, В/О, за схемою:*



Було встановлено, що у ряді багатозарядних іонів металів інвертуюча здатність падає в наступному порядку:



передбачається, що масляні краплі в емульсіях мають поверхневий заряд і оточені шаром противоіонів. Звернення емульсії зв'язується з дією іонів на ДЕШ. В результаті стискування подвійного шару ослабляються сили відштовхування між крапельками, і вони злипаються, укладаючи між собою воду. Таким чином, вода виявляється дисперсійним середовищем.

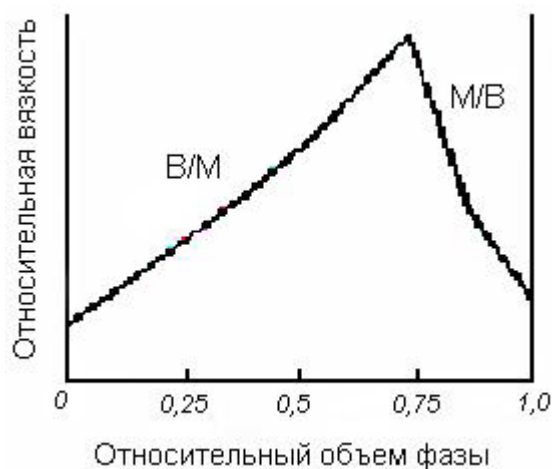


Рис. 10. В'язкість емульсій у залежності від співвідношення об'єму фаз (джерело - Мчедлов-Петросян В. О., Лебідь В. І. та ін. Фізична хімія. Колоїдна хімія : підручник. Харків : ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2015. 588 с)

*Підвищення концентрації дисперсної фази.* Звернення фаз емульсій досягнувши певної концентрації дисперсної фази зустрічається досить часто. Наочна зміна властивостей емульсій, пов'язана із зверненням їх, дає мал. 3.8, на якому показана залежність відносної в'язкості від об'ємної концентрації води. Пік в'язкості при 74 об.% відповідає точці звернення фаз. Однією з причин звернення фаз при високих концентраціях дисперсної фази можуть бути такі геометричні співвідношення, при яких мінімуму поверхні розділу відповідає система з більшою за об'ємом дисперсною фазою.

*Зміна температури.* Важливим показником є температура утворення фаз (ТУФ), при якій відбувається перехід одного типу емульсії в іншу. Значення ТУФ відповідає тій температурі, при якій зрівнюється дія гідрофобною і гідрофільною частин емульгаторів. ТУФ пов'язана з ГЛБ системи.

*Тривала механічна дія.* Так, збиття вершків веде до отримання олії. При цьому емульсія типу О/В(вершки) переходить в емульсію типу В/О(олія) з порівняно малим вмістом води у вигляді дисперсної фази.

Спостереження під мікроскопом показали, що при зверненні фаз крапельки дисперсної фази спочатку розтягуються і перетворюються на плівки. Плівки, що потім утворилися, охоплюють дисперсійне середовище первинної емульсії, яка стає дисперсною фазою. При зверненні фаз в результаті нерівномірного розподілу емульгатора в різних мікроділянках системи можуть утворюватися множинні емульсії.

Ідею звернення фаз використовують в деяких сучасних уявленнях про біологічні мембрани, як про твердообразні емульсії, що змінюють в процесі обміну речовин свій тип і проникних в одному випадку для водорозчинних речовин, в іншому - для речовин, розчинних в ліпідах.

### *Способи отримання емульсії*

У більшості випадків емульсії отримують диспергуванням. Тип отримуваної емульсії залежить від порядку змішення фаз, природи і способу введення емульгатора, техніки емульгування, співвідношення об'ємів рідин: рідина, присутня в істотно більшій кількості, зазвичай стає дисперсійним середовищем. Якщо бажано отримати емульсію олії у воді, то масляну фазу по частинах додають до води, причому емульгатор розчиняють перед змішенням фаз або у воді, або в масляній фазі. Системи В/О безпосередньо утворюються при додаванні води в масляний розчин емульгатора. Ці умови виконуються тільки при введенні невеликих кількостей дисперсної фази. Інакше може статися звернення фаз, тобто дисперсна фаза стане дисперсійним середовищем.

Вплив емульгатора на утворення емульсії того або іншого роду стає складнішим, коли емульгатор здатний давати як емульсію О/В, так і В/О. В цьому випадку на рід емульсії, що утворюється, може впливати природа стінок посудини і мішалки, так само як і інші предмети, з якими стикається емульсія. Наприклад, якщо стінки посудини змочуються тільки якою-небудь однією рідиною, то зіткнення емульсії з цією стінкою може призводити до звернення типу емульсії, причому рідина, що змочує стінки посудини, стає дисперсійним середовищем.

Змішення фаз і диспергування при отриманні емульсій проводять в облаштуваннях різної конструкції. У одному з них емульсія утворюється при вливанні струменя однієї рідини в об'єм іншої. Ефективність емульгування визначається швидкістю струменя, причому існує критична швидкість, нижче якої емульгування не відбувається. У промисловості і лабораторній практиці змішення фаз здійснюється в апаратах з мішалками різних видів. Хоча такий метод досить простий, він не придатний для приготування високодисперсних

систем. Найбільш ефективний апарат для отримання емульсій - *колоїдний млин*.

Процес емульгування пов'язаний з явищами гідродинамічної нестабільності. Одне з них - перехід від ламінарного режиму до турбулентного - відбувається при числах Рейнольдса, що перевищують 2320. Турбулентний режим супроводжується утворенням вихорів, що викликають відрив дрібних крапель. Інший вид гідродинамічної нестабільності спостерігається при відносному переміщенні рідин. Рух об'ємів двох контактуючих рідин сприяє виникненню хвиль на межі фаз, а при великих швидкостях призводить до витягування ниток рідини і відриву крапель.

Отримані і деякі природні емульсії відрізняються полідисперсністю з досить великими краплями дисперсної фази. Їх зберігання і використання досить часто зв'язане зі значними труднощами, оскільки вони легко розшаровуються. Вторинне зменшення розмірів крапель, що супроводжується вирівнюванням їх розмірів, називається гомогенізацією. *Гомогенізацію* здійснюють, продавлюючи початкову емульсію через невеликі отвори при дуже високих тисках (у промисловому виробництві тиск досягає 35 МПа). Такий спосіб знайшов широке застосування, особливо в молочній промисловості і у виробництві дитячого харчування. Гомогенізоване молоко, фруктове і овочеve пюре можуть зберігатися, не розшаровуючись, впродовж декількох місяців. Тривалість існування подібних емульсій обумовлена відсутністю явища ізотермічної перегонки, а також високою седиментаційною стійкістю, оскільки розмір крапельок знижується з 3 до 0.2 мкм.

Механізм утворення високодисперсних емульсій можна представити так. В результаті продавлювання емульсії через невеликі отвори або через проміжок між ротором і статором колоїдного млина виникають високі швидкості зрушення. Внаслідок цього краплі емульсії витягуються і набувають ниткоподібної форми. Досягнувши певної довжини, залежної від

міжфазного натягу і в'язкості рідини, масляна нитка розривається, утворюючи дрібніші краплі.

Стійкі емульсії отримують за допомогою ультразвуку. Користуючись цим методом, слід враховувати, що ультразвукові коливання здатні змінювати властивості емульгаторів. У ряді випадків, особливо при роботі з біологічними об'єктами, така дія небажана.

Ультразвукове диспергування пов'язане з явищами *кавітації* і утворення поверхневих хвиль при періодичному прискоренні однієї рідини відносно іншої, супроводжувачому це явище. Швидке закриття порожнин відбувається в дисперсійному середовищі поблизу рідини, що утворює дисперсну фазу. В результаті цього струмені рідини спрямовуються до центра порожнини, що закривається, і дробляться на дрібні краплі. Якщо ультразвукова хвиля рухається уздовж межі розділу фаз, то виникають поверхневі хвилі, при витягуванні яких відриваються дрібні краплі.

Для отримання ультразвукових матеріалів використовують п'єзоелектричні і магнітострикційні матеріали. Перші випромінюють механічні коливання в змінному електричному полі, а другі - в змінному магнітному полі. Стосовно процесу емульгування широке поширення отримали *струминні генератори (рідинні свистки)*, принцип роботи яких полягає в наступному. Суміш, що підлягає емульгуванню насосом подається під тиском 7.5-10 Мпа (75-100 атм) і із швидкістю струменя до 50 м/с через сопло, що звужується, на тонку пружну пластину, в якій збуджуються коливання (мал. 3.10). Підбираючи геометричні розміри пластини, тиск і відстань між соплом і гострим ребром пластини, домагаються резонансної частоти коливань, яка складає частіше всього 25-30 кГц.

Ультразвукові генератори дозволяють отримувати емульсії з такими ж розмірами крапельок, які досягаються в гомогенізаторах. Їх перевагами перед гомогенізаторами є велика економічність (у ряді випадків витрати енергії опиняються в 6-8 разів менше) і застосування менших тисків (у 6-10 разів).

Конденсаційним шляхом одержують лише деякі, в основному розбавлені емульсії, що наприклад, створюють великі перешкоди емульсії олій у воді парових котлів.

На закінчення розглянемо цікаве явище, що відноситься до отримання емульсій, - *мимовільне емульгування*. Воно полягає в тому, що емульсія двох дотичних рідин утворюється без зовнішнього перемішування. Більше того, легка олія може емульгуватися у воді, щільність якої вища, і навпаки. Мимовільне емульгування спостерігається, коли міжфазний натяг на межі вода-олія понижена введенням емульгатора до дуже малої величини. Існує декілька пояснень цього явища. По одному з них емульгування викликається хімічною реакцією на межі розділу фаз. Цим, зокрема, пояснюється утворення емульсій при нашаруванні на водний розчин лугу масляного розчину органічної кислоти. Відповідно до іншої гіпотези мимовільне емульгування викликається дифузійним потоком речовини, що проходить з однієї фази в іншу. Потік захоплює з собою частки однієї фази і розподіляє їх в об'ємі іншої.

Мимовільне емульгування грає велику роль в процесах, пов'язаних з переварюванням і засвоєнням їжі організмом.

### *Руйнування емульсій*

До руйнування емульсій ведуть три процеси:

- коалесценція при недостатній агрегативній стійкості емульсії - безповоротний процес;
- коагуляція або флокуляція - оборотні процеси (тобто агрегати крапель, що утворюються, можуть знову розпадатися);
- седиментація - осідання крапель дисперсної фази, що призводить до утворення шару «вершків».

Процеси коалесценції найбільш характерні для концентрованих емульсій, де вони в основному визначають час існування емульсій до розшарування

фаз. У високодисперсних (розбавлених і концентрованих) емульсіях з помітною швидкістю може йти збільшення середнього розміру крапель внаслідок протікання процесів ізотермічної перегонки. При однаковій дисперсності ізотермічна перегонка крапель емульсії йде значно повільніше, ніж бульбашок піни, із-за невеликих значень міжфазної енергії і, отже, малій різниці хімічних потенціалів речовини в краплях різного розміру, а також часто із-за меншої взаємної розчинності рідин в порівнянні з розчинністю газів у рідині.

Велика увага приділяється розробці методів руйнування емульсій(деемульгування).

Для руйнування емульсій використовують найрізноманітніші методи: введення поверхнево-активних деемульгаторів, хімічне зв'язування стабілізатора, зміна рН і електролітного складу середовища для прямих емульсій, нагрівання і виморожування, дія на емульсії електричними полями, теплом, ультразвуком.

Емульсії типу О/В, отримані із застосуванням іоногенних емульгаторів, зазвичай руйнують за допомогою коагуляції електролітами з багатозарядними іонами. Тому що такі електроліти, взаємодіючи з іоногеною групою емульгатора, зазвичай дають сполуки, нерозчинні у воді, то введення їх в систему рівнозначно переходу емульгатора в неактивну форму. Іноді для деемульгування емульсій, отриманих із застосуванням іоногенних емульгаторів, вводять в систему емульгатор, сприяючий утворенню емульсії протилежного типу, і таким чином як би нейтралізують дію первинного емульгатора. Слід зазначити, що такий емульгатор практично завжди утворюється при введенні електролітів з багатозарядними катіонами в емульсії типу О/В, стабілізовані лужним милом, оскільки мило, що утворюються при цьому з багатозарядними катіонами, сприяє утворенню емульсій типу В/О.

Емульсії, стабілізовані неіоногенними ПАР, руйнуються важче. Електроліти руйнують такі емульсії тільки при великих концентраціях, коли відбувається вже не коагуляція, а *висолювання*. Ефективнішим способом руйнування таких емульсій є нагрівання, що викликає десорбцію молекул неіоногенних стабілізаторів з крапельок емульсії або дегідратацію полярної частини молекули неіоногенного стабілізатора.

Руйнування усіх емульсій можна досягти введенням в систему ПАР, що витісняють з адсорбційного шару емульгатор, але не здатних стабілізувати емульсію. Принцип дії *деемульгаторів* полягає в тому, що, маючи більш високу поверхневу активність, ніж, наприклад, природні емульгатори в нафті, вони витісняють смоли з поверхні крапель. В результаті емульсія руйнується, оскільки самі по собі ці деемульгатори стабілізувати емульсію не можуть, тому що не утворюють механічно міцної плівки на поверхні крапель. Таким чином, усі речовини, що мають високу поверхневу активність, але не утворюють міцних плівок в адсорбційних шарах (наприклад, аміловий спирт), зазвичай - ефективні деемульгатори.

Емульсію можна також зруйнувати шляхом центрифугування, фільтрування, електрофорезу. При центрифугуванні і фільтруванні відбувається власне концентрація емульсії. Проте в емульсіях з дуже високою концентрацією дисперсної фази і недостатнім вмістом емульгатора, як правило, відбувається коалесценція крапель, і, таким чином, емульсія руйнується. Воюцьким і сотр. розроблений метод безперервного руйнування емульсії води у вуглеводнях шляхом пропускання емульсій через спеціальний фільтр. Крапельки дисперсної фази(води) адсорбуються на матеріалі, що фільтрує, коалесціювали на його поверхні і стікають з фільтру (самоочищення фільтру).

### *Емульсійні плівки*

Важливим об'єктом різнобічних досліджень стали останнім часом ізольовані *емульсійні плівки, особливо плівки зворотних емульсій. Стабілізовані ПАВ плівки вуглеводнів у водному середовищі є простими і в той же час найбільш близькою за природою моделлю біологічних мембран, утворених сумішшю природних водо- і маслорозчинних ПАВ, - білків і ліпідів. Цікаві результати отримані при вивченні іонного транспорту через подібні мембрани і електропровідності елементарних плівок зворотних емульсій, стабілізованих природними і синтетичними ПАВ різної природи. З'ясувалося, зокрема, що електропровідність таких мембран різко зростає при додаванні деяких біологічно-активних ПАВ.*

Наприклад, введення в зовнішнє водне середовище ліпідної мембрани незначних кількостей антибіотика валіноміцина призводить до збільшення електропровідності мембрани на п'ять порядків; в той же час мембрана стає проникною для іонів калію і водню, але не пропускає через себе іони натрію. Різке пониження електричного опору штучних мембран може спостерігатися і при введенні до їх складу молекул білків, а також ферментів з добавкою в систему відповідного субстрату. Вивчення властивостей таких мембран дозволяє моделювати ряд найважливіших біологічних процесів, наприклад, проходження нервового імпульсу, утворення фоточутливого осередку і тому подібне.

### *Практичне застосування емульсій і емульгування*

До природних емульсій відноситься ряд найважливіших рослинних і тваринних продуктів. Так, емульсією є молоко - стабілізована тваринними білками емульсія жирів у воді. Молоко є сировиною молочної промисловості і служить для отримання безлічі молочних продуктів - вершків, кислого молока, сметани, олії, сиру і так далі. Природними емульсіями є також яєчний жовток, молочний сік рослин, маґма.

У фармацевтичній промисловості багато ліків застосовуються у вигляді емульсій. Мазі, що використовуються як зовнішні засоби, є емульсії, в одну з фаз яких вводять ланолін, вазелін і інші речовини, а в іншу - лікарські або косметичні препарати. Іноді до складу мазі вводять невелику кількість порошку. В цьому випадку мазі стають складною системою типу Т,Р/Р. Прикладом такої системи є губна помада. Її основа - свіжоприготовлений віск. Крім того, до її складу входять ПАР, титанові білила, що маскують природне забарвлення воску, і барвники. Багато косметичних препаратів також є емульсіями - креми, косметичне молочко і вершки, шампуні, бальзами і так далі. До складу водостійкої туші включають речовини, що утворюють плівки, наприклад, емульсії полівінілацетата.

Великі перспективи пов'язані із застосуванням в медицині емульсій перфторвуглеводню. Якщо ввести людині, що страждає склерозом судин, трохи перфторана, то мікроциркуляцію крові можна відновити. Крихітні кульки перфторвуглеводів проникають в звужені судини, прочищають їх, доставляють туди кисень, і судини розкриваються. Також крапельки емульсії перфторана можуть циркулювати в крові в якості сорбенту, адсорбуючи на собі молекули і іони отруйних речовин і доставляючи їх в печінку. У цій якості препарат застосовували при лікуванні людей, постраждалих від вибухів, що супроводжувалися виділенням отруйних газів, і він прекрасно себе зарекомендував. Ще на самому початку досліджень було виявлено, що, змінюючи параметри емульсії (вміст в ній різних компонентів), можна вибірково відкривати і закривати кальцієві канали в мембранах клітин міокарду. Якщо перфторвуглеводну емульсію використовують як середовище, що забезпечує киснем серце, робота якого призупинена на час операції, краще зробити так, щоб кальцієві канали його клітин були закриті. Емульсія з подібними властивостями може згодитися і при зберіганні органів, призначених для операції трансплантації. Трансплантовані органи,

які до пересадки зберігали в перфторане, приживаються значно краще, швидше починають функціонувати.

У хімічній промисловості з емульсіями мають справу при проведенні різних синтезів, емульсії утворюються в екстракційних апаратах, при процесах перемішування. Для отримання синтетичних латексів використовується емульсивна полімеризація - полімеризація в краплях дисперсної фази. Емульсії застосовуються для отримання пористих органічних сорбентів, мембран, плівок, покриттів.

### *Біологічне значення емульсій*

Велике значення емульсій в житті людини. Жири в крові і лімфі знаходяться в емульгованому стані (емульгатори - білки крові).

Жири є необхідним компонентом харчування, між тим вони нерозчинні у водному середовищі, що становить основу життєдіяльності організму. Тому організм добре засвоює жири, що знаходяться в емульгованому стані, наприклад, молоко, вершки, сметану, вершкове масло. Інші жири, споживані з їжею (рослинна олія, тваринний жир), засвоюються тільки після перетворення їх в емульгований стан, спочатку в шлунку, а потім - в дванадцятипалій кишці, куди поступає жовч, що містить холієві кислоти. Високе значення рН у верхньому відділі кишечника (8.0-8.5) сприяє перетворенню холієвих кислот в солі, що є виключно хорошими емульгаторами. Досліди показали, що розчини солей жовчних кислот можуть мати малий поверхневий натяг, тобто настільки низький, що може йти мимовільне роздроблення жиру. Таким чином, жовч має велике значення для переварювання і всмоктування жирів в шлунково-кишковому тракті. Перистальтичні рухи кишечника чинять диспергуючу дію. Високодисперсна пряма емульсія, що виходить, всмоктується далі через стінки тонких кишок і поступає в лімфу і кров.

При введенні лікарських препаратів через рот доцільно використати прямі емульсії, а при їх введенні через шкіру - емульсії зворотного типу (втирання, мазі, креми), оскільки шкіра непроникна для води і розчинних в ній препаратів.

Еритроцити в крові можна по ряду властивостей розглядати так само, як частинки гідрофобної емульсії. На їх поверхні адсорбовані молекули білків, амінокислот і іони електролітів. Усі вони надають еритроцитам певний негативний заряд, а протийони створюють дифузний шар. При різних патологічних процесах в організмі, коли в крові збільшується вміст деяких видів білків (або особливого глікопротеїну, що відноситься до  $\alpha$ -глобулінів, або при інфекційних захворюваннях - до  $\gamma$ -глобулінів), відбувається процес, що дуже нагадує іонообмінну адсорбцію: місце іонів електролітів на поверхні еритроцитів займають білки, заряд яких нижчий, ніж у суми заміщених ними іонів. В результаті заряд еритроцитів зменшується, вони швидше об'єднуються і осідають - збільшується ШОЕ (швидкість осідання еритроцитів). Цей процес залежить ще від ряду чинників: вміст інших білкових фракцій і мукополісахаридів, концентрації еритроцитів в крові, наявності в крові мікробів.

## ПІНИ І ГАЗОВІ ЕМУЛЬСІЇ

*Рідка піна* є системою, в якій дисперсною фазою є газ або пара, а дисперсійним середовищем - рідина.

Часто дисперсною фазою служить повітря, бульбашки якого знаходяться у воді. До пін відносяться концентровані і висококонцентровані системи. Низькоконцентровані системи (вміст дисперсної фази менше 0.1%), в яких газові бульбашки знаходяться на порівняно великій відстані один від одного, називаються *газовими емульсіями*. Прикладами газових емульсій можуть служити газувата вода, пиво, шампанське, що містять бульбашки вуглекислого газу. Якщо піни по своїй будові і властивостям дуже схожі з

концентрованими емульсіями, то газові емульсії схожі з емульсіями розбавленими.

### Будова пін

Піни відносяться до грубодисперсних систем - у момент виникнення бульбашки видно неозброєним оком. При утворенні піни її осередки мають сферичну форму, яка з часом переходить в поліедричну. Характерною фігурою осередків, що ідеалізується, є *пентагональний додекаедр* - дванадцятигранник з п'ятикутними гранями, що має 30 ребер і 20 вершин, де грані осередків - тонкі рідкі плівки (рис. 11). Плівки рідини, що знаходяться між бульбашками, утворюють так звані трикутники Плато. У кожному ребрі многогранника) сходяться три рідкі плівки, які є стінками бульбашок. Ці плівки утворюють між собою кути, близькі до  $120^\circ$ . Переріз плівки рідини піни по лінії AA (рис. 11).

У місцях стиків плівок утворюються потовщення, які називають каналами. Канали в поперечному перерізі є трикутниками. Чотири канали сходяться в одній точці, створюючи вузли. Канали і вузли пронизують усю структуру піни.

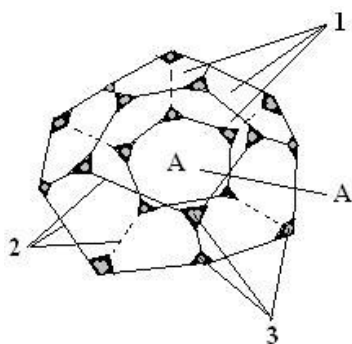


Рис. 11 Схема поліедричної піни (джерело - Плескач В. В., Кузнєцова О. В. Хімія поверхневих явищ і дисперсних систем : навчально-методичний посібник. Київ : НУХТ, 2023. 180 с.)

1 – плівка рідини

2 – канали

3 – вузли.

Поблизу каналів вони товщають і стають увігнутими. В результаті виникає капілярний тиск, що викликає відтік рідини з плівок в канали. Під дією гравітації рідина збирається в канали і по вузлах стікає в нижню частину піни. В результаті відтоку рідини плівки стоншуються.

### Способи отримання

Піни можуть бути отримані як диспергаційним, так і конденсаційним методами. Піна виходить при барботажі газу в рідину з вузького отвору - струмінь газу розривається і розбивається на бульбашки. Піна утворюється і при механічному перемішуванні газу з рідиною, що можна спостерігати при флотації, пранні і інших процесах. Застосовують і *піногенератори* різних конструкцій, у багатьох з яких утворення піни відбувається на сітці; при цьому, задаючи витрату повітря і піноутворювача, можна отримати піну заданої кратності.

Для забезпечення необхідної дисперсності піни на шляху пінного потоку встановлюється ряд сіток, на яких відбувається диспергування осередків піни. Такі піногенератори можуть забезпечити швидке отримання великих кількостей піни, необхідних для гасіння пожеж, палив, що особливо горять, і органічних рідин.

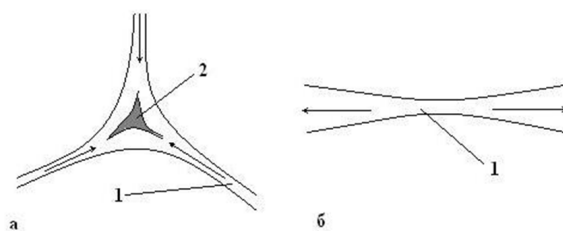


Рис.12 Структура рідких плівок пін у трикутнику Плато (а) та між пухирцями газу (б) 1 – плівка рідини; 2 – канал (Мчедлов-Петросян В. О., Лебідь В. І. та ін. Фізична хімія. Колоїдна хімія : підручник. Харків : ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2015. 588 с)

Прикладом конденсаційного методу отримання є утворення піни в газованих напоях, насичених  $\text{CO}_2$  (фізична конденсація). При зменшенні тиску при відкриванні пляшки розчинність вуглекислого газу різко зменшується, і утворюються бульбашки нової фази, які, спливаючи на поверхню, утворюють піну. Прикладом хімічної конденсації є отримання піни в пінних вогнегасниках.

### *Стійкість пін*

З усіх дисперсних систем з рідким дисперсійним середовищем піна - сама нестійка. Час її життя визначається часом існування плівки рідини. У воді, що не має домішок, час життя піни дуже малий. Піна руйнується практично відразу після її одержання. Вона може існувати тільки в динамічному режимі - коли швидкість утворення бульбашок газу дорівнює швидкості їх руйнування. Спінювання ідеально чистих рідин відбувається при швидкості газу 0.7-1.3 м/с. Зниження швидкості газу практично миттєво викликає зникнення піни.

Щільність рідини в сотні і навіть тисячі разів перевищує щільність газу. Тому в розбавлених системах відбувається «зворотна седиментація», тобто спливання газових бульбашок. У концентрованих системах, що утворюють піну, бульбашки стикаються і позбавлені можливості вільного переміщення (відсутній броунівський рух).

Природна полідисперсність осередків, заповнених повітрям, призводить до підвищення тиску усередині малих осередків, а, отже, до дифузії повітря через плівки з малих осередків у великі. Цей процес, аналогічний ізотермічній перегонці, має слідством збільшення неоднорідності, зменшення дисперсності і, кінець кінцем, руйнування піни. Разом з цим, знижений тиск, що виникає внаслідок утворення кривизни в «кутах» - місцях з'єднання плівок піни, призводить до відсмоктування рідини з середини плівки до країв, викликаючи мимовільне потоншення плівок. При

руйнуванні піни може переважати той або інший процес залежно від природи і стану піни. У пінах з тонкими рідкими прошарками спочатку відбувається витікання рідини, що призводить до потоншення плівок, а потім дифузія газу і розрив плівок. Руйнування пін високої кратності («сухих») обумовлене в основному дифузією газу і поривом плівок.

Як показали експерименти, що проводяться космонавтами на навколосемній орбіті, в умовах невагомості відтік рідини з плівок по каналах виключений, і час життя пін значно зростає.

Своєрідний рекорд довголіття поставив мильну бульбашку діаметром 61 см, в якому містилися 113 л повітря. Він був виготовлений за допомогою спеціальних технічних хитрощів і в штучних умовах проіснував 3 роки, поступово зменшуючись в об'ємі, поки, врешті-решт, не перетворився на плівку.

### *Стабілізація пін*

Стійкі піни отримують при диспергуванні газу в рідині, що містить стабілізатори або, як їх називають в даному випадку, *піноутворювачі*. В якості піноутворювачів можна використати різні ПАВ - мило, жирні кислоти, спирти і так далі.

Механізм стабілізації рідких пін полягає в тому, що в результаті введення різних речовин в тонкому шарі рідини, що становить оболонку піни, утворюються адсорбційні шари (рис. 13). Адсорбція викликає зміну поверхневого натягу на межі води з повітрям. В результаті зменшення поверхневого натягу сповільнюється відтік рідини з піни, що призводить до збільшення її стійкості.

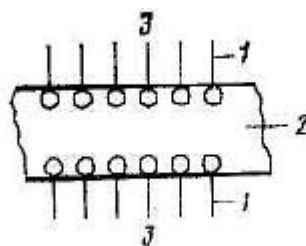


Рис. 13 Структура адсорбційного шару ПАВ оболонки піни (джерело - Мчедлов-Петросян В. О., Лебідь В. І. та ін. Фізична хімія. Колоїдна хімія : підручник. Харків : ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2015. 588 с)

1 – адсорбційні шари в плівці рідини;

2 – плівка рідини; 3 – газове середовище.

Піноутворювачі ділять на два типи.

*Піноутворювачі 1-го роду* - нижчі спирти, кислоти, - які знаходяться в об'ємі розчину і адсорбційному шарі в молекулярному стані. Піни, що містять ці ПАВ, швидко розпадаються (час їх існування не перевищує, як правило, 20 с) у міру витікання міжплівчатої рідини. Максимум стійкості піни відповідає певна концентрація піноутворювача (рис. 14).

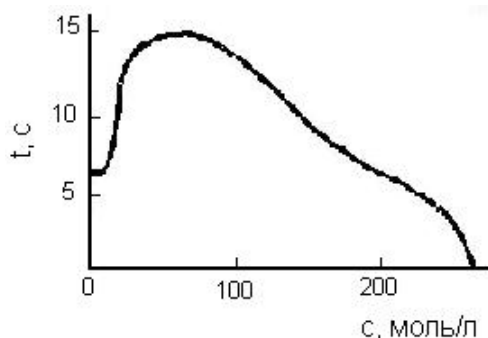


Рис. 14. Залежність часу життя піни від концентрації ізоамілового спирту.

Мило дає набагато стійкіші піни, ніж спирти і кислоти, очевидно, завдяки наявності в їх молекулах іоногенних груп. Так само, як для спиртів і кислот, максимальна стійкість піни відповідає милу з середньою довжиною вуглеводневого радикала і їх розчинам середньої концентрації.

*Піноутворювачі 2-го роду.* До них відносяться різні високомолекулярні сполуки - білки, сапоніни - глікозиди, що виділяються з рослин, і так далі. Стійкість пін, стабілізованих ВМС, значно вище(вони можуть існувати сотні і тисячі секунд), оскільки на поверхні бульбашок утворюються міцні гелевидні плівки. Стійкість пін, стабілізованих піноутворювачами 2-го роду,

безперервно збільшується із зростанням концентрації ВМС. Каркас піни дуже стійкий і може стримувати витікання рідини з плівок. Пінотворна здатність іоногенних ПАР істотно вища, ніж неіоногенних, що зв'язують з більшою швидкістю утворення адсорбційних шарів.

### *Чинники, що впливають на стійкість пін*

Дослідження властивостей пін проводяться, в основному, на вільних плівках, що є цілком адекватними моделями плівкової структури пін. Сучасна класифікація плівок виділяє два основні типи - *товсті плівки, усередині яких є шар рідини, що має властивості об'ємної рідкої фази, і тонкі* - утворені поверхневими шарами. Можна вважати, що дисперсійне середовище в тонких плівках є сукупністю молекул ПАВ, продуктів їх дисоціації і пов'язаних з ними сольватних оболонок, в які входить уся рідина, що міститься в системі.

Плівки зазвичай стоншуються мимоволі, як це видно на прикладі мильної бульбашки, що безперервно змінює кольори інтерференції, характерні для товстих плівок. При подальшому потоншенні плівка перестає інтерферувати, оскільки товщина її стає малою в порівнянні з довжинами хвиль видимого світла. Такі плівки з товщиною  $h < 0.1 \lambda$  здаються у відбитому білому світі сірими, а ще тонші - чорними, товщина їх - від 40 до 100 Å. При подальшому потоншенні плівки вона розривається. Для сірих і чорних плівок вимір інтенсивності відбитого світла дозволяє визначити їх товщину, а вивчення інтенсивності відбитого світла від часу - кінетику утоншення. У певних умовах може бути досягнутий стійкий стан товстої або тонкої плівки з незмінною в часі рівноважною товщиною.

Виникає питання, які ж механізми можуть протидіяти розглянутим процесам мимовільного потоншення і забезпечити існування стійкої і рівноважної системи плівок?

Існує декілька чинників стійкості плівок динамічного і статичного характеру.

1) *Ефект Гіббса*. Термодинамічну основу стійкості плівок складає передбачена Гіббсом властивість рівноважної пружності товстих плівок. Якісне пояснення пружності полягає в тому, що при швидкому розтягуванні плівки відбувається збіднення розтягнутої ділянки молекулами ПАР, а, отже, збільшення поверхневого натягнення  $\sigma$ . В результаті розтягнута ділянка прагне стиснутися, відсмокчувати рідину з периферії і відновлюючи первинну товщину. Зворотне явище спостерігається при деформації, що викликає стискування плівки.

Встановлено, що рівноважна пружність плівок визначається ефектом Гіббса.

Розглянутий чинник стійкості є визначальний для малостійких пін, стабілізованих порівняно низькомолекулярними піноутворювачами.

2) *Ефект Марангони*. Разом із статичним (рівноважним) чинником велику роль грає і динамічний чинник стійкості. Швидке розтягування або стискування плівки призводить до нерівноважного розподілу ПАР уздовж поверхні. У зв'язку з цим виникає потік молекул піноутворювача з області більш високих поверхневих концентрацій або об'єму плівки до місця її локального ушкодження. Разом з молекулами ПАР спрямовуються молекули розчинника. Потік молекул розчинника викликає відновлення товщини плівки. У міру потоншення плівки ефект Марангони посилюється. Проте існує нижня межа товщини плівки, після якого ефект Марангони нівелюється.

3) *Термодинамічний чинник*. У області тонких плівок існує інший чинник стійкості, пов'язаний з розклинюючим тиском, що виникає при перекриванні дифузних шарів на двох сторонах плівки. Збільшення розклинюючого тиску в процесі потоншення плівки повинне привести до рівноважного стану, в якому електростатичне відштовхування компенсує

сили тяжіння і капілярне відсмоктування. Закономірності потоншення плівок залежно від концентрації електроліту кількісно узгоджуються з теорією Дерягіна. Очевидно, що отриманню стійких плівок сприяє збільшення концентрації ПАР і зменшення концентрації індиферентного електроліту.

4) *Структурно-механічний чинник.* Стійкість пін, стабілізованих піноутворювачами другого роду, пояснюється існуванням в плівках високов'язкого або механічно міцного адсорбційного шару з молекул піноутворювача. Ребіндер вважає, що на поверхні розчинів мила або милоподібних речовин утворюються високов'язкі адсорбційні шари з гелевидною будовою, що дифузно поширюються в глиб розчину. Ці шари, з одного боку, уповільнюють відтік рідини з плівки, з іншої - надають плівці піни високу структурну в'язкість і механічну міцність.

Таким чином, стан стійкості вільних плівок і пін та способи його досягнення можуть бути передбачені на основі термодинамічних уявлень.

Окрім природи і концентрації піноутворювача на стійкість піни впливають температура, в'язкість дисперсійного середовища, введення в рідку фазу електролітів і рН середовища.

Підвищення температури несприятливо позначається на стійкості піни, що можна пояснити десорбцією піноутворювача з міжфазної поверхні і пониженням в'язкості дисперсійного середовища, що сприяє швидшому стіканню рідини з плівки. Підвищення температури викликає швидше руйнування піни внаслідок того, що прискорюється випар дисперсійного середовища й плівка зневоднюється.

Введення в рідку фазу електролітів, що не руйнують піну, зменшує стійкість пін, утворених низькомолекулярними піноутворювачами внаслідок збільшення поверхневого натягу. Підвищення в'язкості середовища завжди підвищує стійкість пін.

### *Властивості пін*

До основних характеристик пін відносяться:

1) *дисперсність*, яка з часом змінюється. Вимір дисперсності пін і її зміна зазвичай проводиться шляхом підрахунку числа осередків, що контактують із стінкою посудини, в якій знаходиться піна (по мікрофотографіях).

2) *Кратність пін* є відношенням об'єму пін  $V_p$  до об'єму рідини  $V_{ж}$ , що в ній знаходиться :

$$\beta = \frac{V_p}{V_{ж}}$$

Кратність пін змінюється від 10 до  $n$  100. Вона визначає структури пін. При кратності, рівній, 10-20, бульбашки газу мають форму, близьку до сферичної. У пінах з кратністю, що досягає декількох десятків або сотень, бульбашки газу утворюють багатогранні осередки, відокремлені один від одного тонкими прошарками рідини.

3) *Кінетична стійкість пін*. Стійкість пін можна охарактеризувати часом мимовільного руйнування стовпа пін на половину довжини або часом життя окремої газової бульбашки на поверхні рідини, межуючої з повітрям.

### *Застосування пін.*

Піноутворення і пінні мають велике практичне значення. Утворення пін є позитивним чинником при пранні. За допомогою спінювання і подальшого видалення пінні можна очищати деякі рідини від поверхнево-активних домішок, що містяться в них, переходять в піну.

Виняткове значення пін в протипожежній справі. Оскільки вживані при гасінні пожеж пінні містять у вигляді дисперсної фази зазвичай вуглекислий газ, така піна при нанесенні на предмети, що горять, перешкоджає доступу до них повітря і сприяє загасанню вогню. Оскільки піна завжди знаходиться згори, вона дуже ефективна при гасінні горючих рідин. В цьому випадку важливими характеристиками пен є швидкість розтікання по поверхні

нафтопродукту, що горить, і їх ізолююча здатність, тобто час відвертання виходу пари горючої рідини. Для отримання подібних високостійких пін використовуються складні склади, включаючи , окрім основного піноутворювача, добавки інших ПАР, що додатково стабілізують піну; значні перспективи відкриває тут використання фторзаміщених з'єднань. У пінному режимі можуть проводитися технологічні процеси, пов'язані з масообміном (абсорбція газів рідинами, видалення летких компонентів з рідкої фази). Зокрема, насичення крові киснем здійснюється в пінних апаратах - «штучна легеня». Пінні аерозолі використовують як кровозупиняючі і протиопікові засоби. Навіть негативні властивості бульбашок, а саме їх седиментаційну нестійкість, можна розумно використати. Йдеться про пінну флотацію, одному з основних методів збагачення мінеральної сировини. При флотації, коли робиться барботування великої кількості повітря через водні розчини ПАР, утворення високостійкої піни небажане, оскільки це утруднить подальше виділення з піни цінного продукту. В цьому випадку використовують ПАР - слабкі піноутворювачі, для яких час життя індивідуальних бульбашок не перевищує декількох десятків секунд.

У піні, яка утворюється на поверхні моря, особливе життя. Концентрація бактерій в ній в сотні і тисячі разів вище, ніж у водній товщі. Стабілізація такої піни відбувається за рахунок «своїх» ПАР - продуктів життєдіяльності і розкладання організмів, що мешкають в морській воді.

При сильному дощі через деякий час на калюжах можуть утворитися пухирі. Це явище - зовсім не ознака тривалості дощу, воно викликане присутністю ПАР, що зокрема, вимиваються з ґрунту. Очевидно, деяка стійкість річкової піни обумовлена глинистими частками і розчинними речовинами, що піднімаються з дна річки.

### *Руйнування піни.*

У ряді випадків піноутворення є небажаним явищем. Утворення піни в котлах парових машин може порушити роботу теплоенергетичних установок. Завдяки легкому утворенню піни виникають труднощі при перемішуванні, центрифугуванні і фільтруванні деяких розчинів. Утворення щільної піни заважає випарюванню розчинів у випарних апаратах і призводить до втрат цінної рідини при перекиданнях піни. При виробництві цукру, паперу, у ряді гальванічних процесів, мікробіологічному виробництві спостерігається щільне піноутворення, яке негативно позначається на виході готового продукту. Надмірне піноутворення заважає в роботі пральних машин, тому пральні порошки для машинного прання містять велику кількість неіоногенних ПАВ, які є слабкішими піноутворювачами в порівнянні з алкілсульфатами, що входять до складу порошків для ручного прання.

Таким чином, руйнування («гасіння») піни або відвертання піноутворення є важливим завданням. Піну, що утворилася, можна зруйнувати за допомогою різних методів: дією перегрітої пари - при цьому відбувається випар рідини з плівок піни; ультразвуку частотою від 1 до 1000 кГц. Механічні методи полягають в розбиванні піни за допомогою мішалок, крильчаток, циклонів, що обертаються з частотою близько 3000  $\text{min}^{-1}$ . Цей процес виконується безпосередньо в технологічних апаратах або в спеціальних піноруйнівниках, куди заздалегідь виводять піну. Існують пристрої, в яких піна спрямовується на перешкоду і руйнується при зіткненні з нею. Вибір способу руйнування піни залежить від властивостей піноутворюючого середовища і масштабів виробництва.

Одним із способів піногасіння є введення в систему так званих *піногасників*. По Ребіндеру піногасниками є ПАВ, що мають більш високу поверхневу активність, ніж піноутворювачі, і тому витісняють піноутворювач з поверхні бульбашок піни, але не здатні самі до стабілізації піни, а також здатні розчиняти структуровану плівку піни. Піногасниками

можуть служити спирти, органічні кислоти і ефіри, а також кремній- і фосфорорганічні сполуки. У виробництві антибіотиків, вітамінів, дріжджів, цукру для гасіння пін використовують рослинні олії (соняшникова, соєва), тваринні жири, кремнійорганічні полімери (поліметилсилоксани).

## РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА

### Основна:

1. Фізична та колоїдна хімія. Хімічна термодинаміка: навчальний посібник для студентів спеціальності «Фармація, промислова фармація» / А. Г. Каплаушенко, Ю. Г. Самелюк, Ю. С. Фролова. – Запоріжжя : [ЗДМФУ], 2023. - 97 с.
2. Фізична та колоїдна хімія. Колігативні властивості розчинів: навчальний посібник для студентів спеціальності «Фармація, промислова фармація» / А. Г. Каплаушенко, Ю. Г. Самелюк, Ю. С. Фролова. – Запоріжжя : [ЗДМФУ], 2023. - 99 с.
3. Фізична та колоїдна хімія. Термодинаміка фазових рівноваг: навчальний посібник для студентів спеціальності «Фармація, промислова фармація» / А. Г. Каплаушенко, Ю. Г. Самелюк, Ю. С. Фролова. – Запоріжжя : [ЗДМФУ], 2023. - 90 с.
4. Фізична та колоїдна хімія. Електроодні процеси та їх застосування у фармації: навчальний посібник для студентів спеціальності «Фармація, промислова фармація» / А. Г. Каплаушенко, Ю. Г. Самелюк, Ю. С. Фролова. – Запоріжжя : [ЗДМФУ], 2023. - 93 с.
5. Фізична та колоїдна хімія. Кінетичні закономірності перебігу хімічних реакцій: навчальний посібник для студентів спеціальності «Фармація, промислова фармація» / А. Г. Каплаушенко, Ю. Г. Самелюк, Ю. С. Фролова. – Запоріжжя : [ЗДМФУ], 2023. - 106 с.
6. Physical and colloidal chemistry. (Фізична і колоїдна хімія). Збірник тестів для студентів фармацевтичних факультетів. / Каплаушенко А.Г., Авраменко А.І., Самелюк Ю.Г., Довбня Д.В. – Запоріжжя, 2025. – 161 с. (англ.).
7. Фізична та колоїдна хімія. Збірник тестів для студентів II-III курсів фармацевтичних факультетів спеціальностей «Фармація», «ТПКЗ». /

Каплаушенко А.Г., Авраменко А.І., Самелюк Ю.Г., Довбня Д.В. – Запоріжжя, 2025. – 111 с.

8. Фізична та колоїдна хімія. Електродні процеси та їх застосування у фармації : навчальний посібник для практичних занять студентів та студентів-іноземних громадян II курсу фармацевтичних факультетів спеціальності «Фармація, промислова фармація» / А. Г. Каплаушенко, Ю. Г. Самелюк, Ю. С. Фролова. – Запоріжжя : [ЗДМУ], 2021. – 76 с.

9. Фізична та колоїдна хімія. Кінетичні закономірності перебігу хімічних реакцій: навчальний посібник для практичних занять студентів та студентів-іноземних громадян II курсу фармацевтичних факультетів спеціальності «Фармація, промислова фармація» / А. Г. Каплаушенко, Ю. Г. Самелюк, Ю. С. Фролова. – Запоріжжя : [ЗДМУ], 2021. – 102 с.

10. Фізична та колоїдна хімія. Поверхневі явища. Сорбційні процеси та їх застосування у фармації: навчальний посібник для практичних занять студентів та студентів-іноземних громадян III курсу фармацевтичних факультетів спеціальності «Фармація, промислова фармація» / А. Г. Каплаушенко, Ю. Г. Самелюк, Ю. С. Фролова. – Запоріжжя : [ЗДМУ], 2021. - 72 с.

11. Фізична та колоїдна хімія. Мікрогетерогені системи : в 2-х ч. Ч.1 : навчальний посібник для практичних занять студентів та студентів-іноземних громадян III курсу фармацевтичних факультетів спеціальності «Фармація, промислова фармація» / А. Г. Каплаушенко, Ю. Г. Самелюк, Ю. С. Фролова. – Запоріжжя : [ЗДМУ], 2021. - 82 с.

12. Фізична та колоїдна хімія. Мікрогетерогені системи : в 2-х ч. Ч. 2 : навчальний посібник для практичних занять студентів та студентів-іноземних громадян III курсу фармацевтичних факультетів спеціальності «Фармація, промислова фармація» / А. Г. Каплаушенко, Ю. Г. Самелюк, Ю. С. Фролова. – Запоріжжя : [ЗДМУ], 2021. - 80 с.

13. Фізична та колоїдна хімія. Методи одержання, властивості та застосування у фармації колоїдних систем : навчальний посібник для практичних занять студентів та студентів-іноземних громадян III курсу фармацевтичних факультетів спеціальності «Фармація, промислова фармація». / А. Г. Каплаушенко, Ю. Г. Самелюк, Ю. С. Фролова. – Запоріжжя : [ЗДМУ], 2021. - 81 с.

14. Фізична та колоїдна хімія. Розчини високомолекулярних сполук: навчальний посібник для практичних занять студентів та студентів-іноземних громадян III курсу фармацевтичних факультетів спеціальності «Фармація, промислова фармація» / А. Г. Каплаушенко, Ю. Г. Самелюк, Ю. С. Фролова. – Запоріжжя : [ЗДМУ], 2021. - 91 с.

Допоміжна:

1. Дягілева С. В. Колоїдна хімія : навчальний посібник. Дніпро : ДВНЗ «ПДАБА», 2020. 151 с.

2. Грицай О. С., Плєскач В. В., Кузнєцова О. В. Фізична та колоїдна хімія : практикум для здобувачів вищої освіти освітнього ступеня «бакалавр» / за заг. ред. О. В. Кузнєцової. Київ : НУХТ, 2022. 248 с.

3. Косогоров В. А., Шкавро Л. М., Кузнєцов В. Б. Фізична та колоїдна хімія : навчальний посібник. Харків : НТУ «ХП», 2021. 216 с. (Це комплексний посібник, який включає розділ про дисперсні системи).

4. Войтенко О. В., Колісник О. М., Колісник В. Б. Фізична та колоїдна хімія : навчальний посібник. Полтава : Полтавська державна аграрна академія, 2020. 273 с.

5. Бабкіна О. С., Смирнова І. М., Колісник В. О. Фізична та колоїдна хімія. Частина I. Фізична хімія : навчальний посібник. Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2023. 312 с.

6. Плєскач В. В., Кузнєцова О. В. Хімія поверхневих явищ і дисперсних систем : навчально-методичний посібник. Київ : НУХТ, 2023. 180 с.

7. Ільїн В. В., Прокопова Л. Л. Фізична та колоїдна хімія: Практикум : навчальний посібник. Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2020. 157 с.

8. Благун М. С., Благун Н. С. Фізична хімія : навчальний посібник для самостійної роботи. Львів : Львівський національний університет природокористування, 2021. 142 с.

9. Гусаченко В. В., Романовська О. В., Калабіна О. І. Фізична та колоїдна хімія : навчальний посібник. Суми : Сумський національний аграрний університет, 2022. 187 с.

10. Карпінська О. В., Куцевол А. В. Фізична та колоїдна хімія. Частина І : навчально-методичний посібник. Київ : НУБіП України, 2021. 307 с.

11. Мчедлов-Петросян В. О., Лебідь В. І. та ін. Фізична хімія. Колоїдна хімія : підручник. Харків : ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2015 588 с.)

12. Ульберг З. Р., Тананайко Ю. М., Картель М. Т. Колоїдна хімія : підручник. Київ : Академперіодика, 2016. 416 с.)