УДК 544.773.33

УСТОЙЧИВОСТЬ ПЕРЕСЫЩЕННОГО СОСТОЯНИЯ КАПСУЛИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ

© 2020 г. Е. Е. Бибик¹, И. С. Карабанов¹, Е. В. Сивцов^{1, *}, И. Ю. Денисюк²

¹Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Московский просп., 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия ²Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Кронверкский просп., 49, Санкт-Петербург, 197101 Россия *e-mail: pjeka@yahoo.fr Поступила в редакцию 02.04.2020 г. После доработки 24.04.2020 г. Принята к публикации 30.04.2020 г.

На примере высококонцентрированных обратных эмульсий, представляющих собой капли пересыщенного водного раствора нитрата аммония, диспергированные в индустриальном масле, показана возможность термодинамически устойчивого состояния, обусловленного ограничением объема частиц дисперсной фазы.

DOI: 10.31857/S002329122005002X

введение

Высоконцентрированные эмульсии (объемная концентрация дисперсной фазы более 75%), обратные и прямые, являются особыми объектами коллоидной химии. Они находят широкое применение в различных областях химии и технологии.

В частности, обратные эмульсии, в которых капли концентрированного раствора нитрата аммония распределены в фазе минерального масла, являются фактически незаменимыми в составе эмульсионных взрывчатых веществ для горнодобывающей промышленности [1, 2]. Типичная рецептура таких эмульсий представляет собой следующее: нитрат аммония - 75-80%, вода - 15-20%, жидкое углеводородное топливо - 7-10%. Агрегативную устойчивость обеспечивает маслорастворимое поверхностно-активное вещество (ПАВ) – эмульгатор, который вводится в количестве 0.5–2%. Для стабилизации обратных эмульсий используют сложные эфиры ангидросорбита и высших жирных кислот (так называемые сорбитаны или спаны), производные оксазолинов, соли алкиламинов и другие ПАВ, имеющие коэффициент гидрофильно-липофильного баланса в пределах 3-6.

Наиболее эффективными эмульгаторами на сегодняшний день являются производные полиизобутилен сукцинамида (ПИБСА). Однако вопрос сохранения в течение месяцев фазового состава таких систем остается открытым: за счет чего удается избежать кристаллизации нитрата аммония в каплях после охлаждения насыщенного при 80°С раствора до комнатной температуры? Ответу на этот вопрос посвящена настоящая работа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Вопросы фазового состояния одно- и многокомпонентных систем обычно рассматриваются вне связи с их геометрическими параметрами, за исключением объема, который является одним из основных параметров состояния газовой фазы [3, 4]. При этом значимым является не его абсолютная величина, а удельная — молярный объем. Вместе с тем, при ограничении протяженности системы даже в одном измерении (в пленках) могут изменяться численные значения основных свойств вещества, например, намагниченность насыщения [5, 6], возникать новые свойства и соответственно расширяться набор параметров, необходимых для полного описания свойств и состояния системы (толщина и расклинивающее давление пленки [7]).

Детальное термодинамическое описание систем, в которых одна из фаз является дисперсной (размер дисперсных частиц ограничен во всех трех измерениях) приведено в монографии [8]. В том числе рассмотрены условия образования конденсированной фазы в метастабильной системе малого размера (объема). На примере образования капель конденсата в пересыщенном паре



Рис. 1. Оптическая микрофотография эмульсии водного раствора NH_4NO_3 в минеральном масле.

показано, что пересыщение, удовлетворяющее условию образования устойчивых зародышей новой фазы в системах большого объема, оказывается недостаточным для систем малого объема. Причина в том, что в ограниченном объеме закрытой системы переход части газовой фазы в конденсированное состояние способен понизить остаточное давление пара до величины p_r, большей или меньшей упругости пара p_s зародыша конденсированной фазы во всем диапазоне размеров зародыша. В первом случае зародыш будет увеличиваться в размере до выравнивания остаточного давления и упругости пара равновесного зародыша. Во втором случае зародыш полностью испарится, и пересыщенное гомогенное состояние газовой фазы станет термодинамически устойчивым.

Возможность реализации и первого и второго варианта изменения фазового состояния метастабильной системы обоснована [8] разным видом зависимостей $p_r(a)$ и $p_s(a)$ от размера зародыша a графики этих функций выгнуты в противоположных направлениях относительно оси абсцисс. Основным параметром начального неустойчивого состояния гомогенной системы является пересыщение пара или раствора соответственно. В некотором диапазоне пересыщений графики имеют две точки пересечения и очерчивают замкнутую область значений размера частиц и остаточного давления, при которых фазовое состояние системы стабилизируется с образованием частиц конденсированной фазы устойчивого размера. В системе неограниченного объема отсутствуют факторы, препятствующие неограниченному росту размеров частиц. Количественные оценки не приводятся. Возможно, что это не актуально применительно к практике получения частиц требуе-

КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ том 82 № 5 2020

мого размера — эта задача успешно решается эмпирически [9].

Более актуальна задача определения условий, при которых можно доступными средствами сохранить устойчивость однофазного пересыщенного состояния системы. Практически такое состояние реализовано в водных растворах нитрата аммония [10]: раствор NH₄NO₃, насыщенный и эмульгированный в неполярном растворителе при 80°C (растворимость 600 мас. ч. NH₄NO₃ на 100 мас. ч. воды [11]), остается в жидком состоянии после охлаждения эмульсии до нормальной температуры (20°C, растворимость 200 мас. ч. NH₄NO₃ на 100 мас. ч. воды). Размер капель эмульсии оценивается величиной порядка микрометра (рис. 1). При разрушении эмульсии (слиянии капель) раствор кристаллизуется.

Элементарные соображения дают формулу (1) для остаточной концентрации раствора M_r после образования частицы новой фазы радиусом *a* в капсуле размером *A*. Она отличается от приведенной в работе [8] отсутствием в ней неопределенных параметров и формой представления состава системы. В ней в неявном виде фигурирует размер капсулы *A*, содержащей пересыщенный раствор. В данном случае размер является основным параметром, определяющим начальное состояние системы.

$$M_{\rm r} = (M_{\rm x} - \varphi \rho) / (1 - \varphi).$$
 (1)

Здесь M_x — исходная концентрация пересыщенного раствора (кг/м³) внутри капсулы, $\varphi = (a/A)^3$ объемная доля новой фазы в капсуле (если в одной капле эмульсии образуется один зародыш новой фазы), ρ — плотность новой фазы (1750 кг/м³ для NH₄NO₃). Формула (1) становится более компактной и универсальной, если перейти от размерных величин концентрации (кг/м³) к безразмерным: $C_r = M_r / \rho$ и $C_x = M_x / \rho$. Тогда имеем

$$C_{\rm r} = (C_{\rm x} - \varphi)/(1 - \varphi).$$
 (2)

Неоднозначность исхода эволюции пересыщенного состояния обусловлена тем, что и остаточная концентрация раствора C_r (формула (2)) и растворимость новой фазы C_s зависят от размера частиц этой фазы. В соответствии с формулой Кельвина

$$C_{\rm s} = C_{\rm st} \exp(2\sigma V_{\rm m}/aRT). \tag{3}$$

Здесь $C_{\rm s}$ — равновесная с частицами заданного размера *а* концентрация насыщенного раствора (их растворимость), $C_{\rm st}$ — справочная растворимость вещества твердой фазы [11], σ — межфазное натяжение на границе твердой фазы с ее насыщенным раствором, $V_{\rm m} = m/\rho$ — молярный объем и *m* — молярная масса вещества конденсированной фазы.



Рис. 2. Зависимости остаточной концентрации C_r раствора (1) и растворимости C_s частиц (2) от их размера *а* в капсуле размером A = 1.94 мкм.

На рис. 2 и 3 представлены в графической форме зависимости остаточной концентрации раствора C_r и растворимости C_s частиц новой фазы от размера *а* частиц, найденные по формулам (2) и (3) при размерах капсулы, близких к размеру капель эмульсии (порядка 10⁻⁶ м).

Условие образования жизнеспособного зародыша новой фазы очевидно: после его образования раствор должен оставаться пересыщенным, т.е. его остаточная концентрация C_r должна быть больше, чем растворимость зародыша C_s . На графиках рис. 2 в диапазоне размеров зародыша от 0.77 до 1.37 мкм это условие выполняется. При появлении зародыша минимального размера из указанного диапазона он увеличится до максимального — равновесного размера, при котором растворимость и остаточная концентрация равны (нижний правый угол линзообразной области, между двумя кривыми).

При меньшем размере *A* капсулы с тем же исходным раствором (рис. 3) содержание соли в капсуле меньше, и потому образование зародышей того же размера, что и в первом случае, сильнее обедняет раствор и его концентрация оказывается меньше, чем требуется для сохранения зародышей любого размера. В итоге новая фаза не может образоваться, и пересыщенное состояние раствора будет устойчивым.

При заданном пересыщении исходного раствора ($C_x = 0.63$) и растворимости соли ($C_s = 0.53$ при 20°С) задача заключается в том, чтобы найти величину межфазного натяжения σ и соответствующее ей значение капиллярной постоянной



Рис. 3. Зависимости остаточной концентрации C_r раствора (*1*) и растворимости C_s частиц (*2*) от их размера *а* в капсуле размером A = 1.44 мкм.

2σV_m/RT формулы Кельвина, позволяющее реализовать оба варианта равновесного фазового состояния системы путем подбора двух разных размеров А капсулы с пересыщенным раствором. Результаты показаны на рис. 2 и 3. Они могут быть реализованы при значении $2\sigma V_m/RT = 0.28 \times 10^{-6}$ м, т.е. межфазном натяжении $\sigma = 7.6 \, \text{Дж/м}^2$, что выходит за рамки возможных физических значений. При уменьшении межфазного натяжения до правдоподобного для твердых веществ значения 0.8 Дж/м² оба варианта равновесного состояния раствора становятся возможными при размере капсул 0.8 и 0.52 мкм соответственно (рис. 4 и 5). Размер устойчивых зародышей новой фазы vменьшается при этом до 0.41 мкм, а размер минимальных зародышей – до 0.17 мкм. В пределах этого интервала находится и размер частиц $a_c =$ = 0.21 мкм, при котором оба графика на рис. 5 соприкасаются в одной точке, т.е. максимальный и минимальный размеры совпадают. На диаграммах рV фазового состояния простых макросистем этому состоянию соответствует критическая точка – максимум спинодали [8] или точка минимакса на графике зависимости свободной энергии образования частиц ΔF от их размера [4]. Если за исходное состояние принять то, что соответствует графикам на рис. 5, то значение $a_c = 0.21$ мкм достигается при увеличении размера капель раствора от 0.52 до 0.57 мкм или увеличении пересыщения от 0.63 до 0.637 или при уменьшении поверхностного натяжения от 0.8 до 0.74 Дж/м².

Увеличение числа зародышей твердой фазы действует так же, как уменьшение размера капли. Увеличение в капле размером 0.8 мкм числа зародышей в (0.8/0.52)³ раз вызывает переход к состо-

550



Рис. 4. Зависимости остаточной концентрации C_r раствора (*1*) и растворимости C_s частиц (*2*) от их размера *a* в капсуле размером A = 0.8 мкм при межфазном натяжении $\sigma = 0.8 \text{ Дж/м}^2$.

янию, соответствующему размеру капель 0.52 мкм. На микрофотографии (рис. 1) капли эмульсии выглядят непрозрачными, что указывает на присутствие в них множества мелких частиц твердой фазы. При этом, судя по сферической форме капель, сохраняется их высокая текучесть.

Экспериментальные данные по межфазному натяжению ограниченно растворимых жидкостей (правило Траубе [12]) показывают, что оно увеличивается с уменьшением взаимной растворимости жидкостей. Можно полагать, что такая же закономерность сохраняется и в насыщенных растворах твердых веществ. В таком случае найденное выше в численном эксперименте значение $\sigma = 0.8 \ \text{Дж/м}^2$ в большей мере подходит для плохо растворимых веществ. Его неизменность при уменьшении растворимости почти на два порядка ($C_x = 0.01$ и $C_s = 0.008$) показывает, что и при малой растворимости сохраняется характерный вид функций $C_r(a)$ и $C_s(a)$ и возможность реализации устойчивых однофазного и двухфазного состояний пересыщенных растворов. Размер капсул при этом может быть увеличен почти до 2 мкм, размер устойчивых зародышей уменьшается до 0.15 мкм (рис. 6), что находится в пределах применимости [12] формулы Кельвина.



Рис. 5. Зависимости остаточной концентрации C_r раствора (1) и растворимости C_s частиц (2) от их размера *а* в капсуле размером A = 0.52 мкм при межфазном натяжении $\sigma = 0.8$ Дж/м².

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все реактивы для приготовления обратной эмульсии представляли собой промышленные образцы, применяемые для производства эмульсионных взрывчатых веществ. Использовали (без предварительной подготовки) нитрат аммония NH₄NO₃ (марка A, содержание нитрата аммония – не менее 98%) и в качестве углеводородной фазы ин-



Рис. 6. Зависимости остаточной концентрации C_r раствора (1) и растворимости C_s частиц (2) от их размера *а* в капсуле размером A = 1.7 мкм ($C_x = 0.01$ и $C_s = 0.008$).

дустриальное масло марки И-20А (ГОСТ 20799-88). Эмульгатором служило производное ПИБСА. Состав готовой эмульсии согласно рецептуре (мас. %): нитрат аммония – 75, дистиллированная вода – 18, масло И-20А – 5, ПИБСА – 2%.

Приготовление эмульсии проходило в два этапа. Сначала в конической колбе объемом 400 мл готовился концентрированный раствор окислителя путем растворения нитрата аммония в дистиллированной воде при нагревании до 80°С. В стакане из нержавеющей стали емкостью 400 мл, снабженном механическим миксером, готовилась смесь индустриального масла с эмульгатором и нагревалась до 50°С.

Далее, после полного растворения нитрата аммония, готовили обратную эмульсию. В стакан с маслорастворимой топливной фазой при постоянно работающем миксере (скорость вращения мешалки — около 1200 об./мин) медленно добавляли горячий раствор окислителя. После полного смешения компонентов эмульсию перемешивали в течение 30 с для получения необходимой дисперсности.

Оптическая микроскопия была реализована с использованием многофункционального микроскопа Olympus STM6 имеющего приставки поляризационного и интерференционного контраста. В данной работе использован поляризационный контраст в связи с тем, что поверхность микрокапель эмульсии образована ориентированными молекулами и, следовательно, поляризует проходящий свет, что повышает контраст изображения. Наблюдения проводилось в отраженном свете с объективом апертурой = 0.8.

выводы

Оценка величины размерных эффектов, вызываемых ограничением объема раствора, показала возможность перехода пересыщенного раствора в термодинамически устойчивое или долгоживущее квазиравновесное состояние при вполне разумных для практической реализации условиях. Способ заключения растворов в ограниченный объем не имеет значения, поэтому стабилизация пересыщенного состояния возможна в закрытых порах различных веществ, например, в клетках растительных и животных тканей. Данный эффект может иметь отношение к морозостойкости растений, некоторых живых организмов и искусственных материалов.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Соснин В.А., Межерицкий С.Э. // Вестник технологического университета. 2016. Т. 19. № 19. С. 84.
- Xu Z.X., Wang Q., Fu X.Q. // J. Hazard. Mater. 2015. V. 300. P. 702.
- 3. Ulbricht H., Schmelzer J., Mahnke R., Schweitzer F. Thermodynamics of Finite Systems and the Kinetics of First-Order Phase Transitions. Leipzig: Teubner, 1988.
- Schmelzer J., Ulbricht H. // J. Colloid Interface Sci. 1987. V. 117. P. 325.
- Andrä W., Schüppel W., Vogler G., Frait Z., Kamberský V., Málek Z., Šuda P., Rösler U., Valent L. // Phys. Status Solidi. 1962. V. 2. P. 99.
- Andrä W., Frait Z., Kamberský V., Málek Z., Rösler U., Schüppel W., Šuda P., Valenta L., Vogler G. // Phys. Status Solidi. 1963. V. 3. P. 3.
- 7. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы. М.: Наука, 1985.
- 8. *Русанов А.И.* Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967.
- Практикум по коллоидной химии. / Под ред. Лаврова И.С. М.: Высшая школа, 1983.
- 10. *Mahadevan E.G.* Ammonium Nitrate Explosives for Civil Applications: Slurries, Emulsions and Ammonium Nitrate Fuel Oils. Weinheim: Wiley-VCH, 2013.
- Справочник химика: Т. 2. / Под ред. Никольского Б.Н., Рабиновича В.А. М.: Химия, 1964.
- 12. Фридрихсбере Д.А. Курс коллоидной химии. Л.: Химия, 1984.