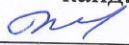


МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«ТЮМЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ИНСТИТУТ ХИМИИ
Кафедра органической и экологической химии

ДОПУЩЕНО К ЗАЩИТЕ В ГЭК
И ПРОВЕРЕНО НА ОБЪЕМ
ЗАИМСТВОВАНИЯ
и.о. заведующего кафедрой
канд. тех. наук, доцент
 Г.Н. Шигабаева
«05» июня 2017 г.

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ
ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ СВОЙСТВА ЭМУЛЬГАТОРОВ
ОБРАТНЫХ ЭМУЛЬСИЙ НА ОСНОВЕ ФОСФОРНЫХ ЭФИРОВ
ЖИРНЫХ СПИРТОВ

04.04.01 Химия
Магистерская программа «Химия нефти и экологическая безопасность»

Выполнил работу
Студент 2 курса
очной формы обучения



Фомина
Татьяна
Леонидовна

Научный руководитель
доцент, к.х.н.



Томчук
Наталья
Николаевна

Рецензент
научный сотрудник
ЗАО «Технология-99», к.х.н.



Соляникова
Наталья
Александровна

Тюмень, 2017

Реферат

с. 72, рис. 29, табл. 3, библи. 46.

Исследовано поверхностное натяжения на границе вода – углеводород с добавками АПАВ при различных температурах.

Установлена зависимость межфазного натяжения от концентрации и температур ПАВ на границе с водными растворами различных неорганических веществ.

Определён оптимальный состав и свойства ПАВ для применения его в качестве ОЭ на углеводородной основе.

Ключевые слова: ПАВ, поверхностная активность, межфазное натяжение, обратная эмульсия, эмульгаторы.

Оглавление

Реферат	1
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ	5
ВВЕДЕНИЕ.....	6
I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	8
1.1. Эмульсии.....	8
1.1.1. Типы эмульсий	8
1.1.2. Методы получения эмульсий.....	9
1.1.3. Основные физико-химические свойства эмульсий	10
1.2. Поверхностно-активные вещества (как эмульгаторы).....	21
1.2.1. Классификация ПАВ	21
1.2.2. Типы ПАВ.....	21
1.2.3. Физико-химические свойства ПАВ.....	23
1.2.3.1. Гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ).....	23
1.2.3.2. Критическая концентрация мицеллообразования (ККМ)	25
1.2.4. ПАВ в процессе нефтедобычи вторичным методом.....	27
1.3. Фосфорные эфиры жирных спиртов.....	30
1.3.1. Методы синтеза	30
1.3.2. Сложные эфиры фосфорной кислоты.....	34
2. Объекты и методы исследования	37
2.1. Определение физико-химических свойств.....	37
2.1.1. Определение плотности	37
2.1.2. Определение межфазного натяжения на границе «вода – углеводород» сталагмометрическим методом	37

2.1.3. Определение межфазного натяжения на границе «вода-масло» в присутствии АПАВ методом вращающейся капли.	39
2.2. Объекты исследования	44
III. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ	45
3.1. Физико-химические свойства исследуемых реагентов и растворов	Ошибка! Закладка не определена.
3.1.1. Определение плотности	Ошибка! Закладка не определена.
3.1.2. Определение межфазного натяжения на границе «вода – углеводород» сталагмометрическим методом	Ошибка! Закладка не определена.
3.1.3. Определение межфазного натяжения на границе «вода-масло» в присутствии АПАВ методом вращающейся капли	Ошибка! Закладка не определена.
ВЫВОДЫ.....	46
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	47

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

ГЛБ - Гидрофильно-липофильный баланс

ДТИНС – Диизопропилнафталинсульфонат

ККМ - Критическая концентрация мицеллообразования

ОЭ – Обратная эмульсия

ПАВ – Поверхностно-активное вещество

ТПЭА – Триполиэтиленалкилалюминий

ФЭС – Фосфорные эфиры спиртов

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время реагенты, обладающие поверхностно-активными свойствами эффективно применяются при разработке нефтяных месторождений. Основное назначение реагентов такого типа при воздействии на пласт заключается в улучшении смачивания поверхности породы водой и увеличении коэффициента вытеснения нефти.

На протяжении многих лет внимание исследователей было направлено на разработку и использование поверхностно-активных веществ (ПАВ), обладающих высокой поверхностной активностью на поверхности раздела фаз «нефть/водный раствор».

Таким образом, повышение эффективности вытеснения нефти при использовании реагентов поверхностно-активного типа возможно за счет оптимального сочетания их поверхностной активности, низкой адсорбции на поверхности пород и высокой термостабильности в пластовых условиях.

Решение перечисленных выше проблем возможно при использовании в качестве модельных реагентов для вытеснения нефти фосфорных эфиров жирных спиртов, способных к распределению в водной и органических фазах. Однако до настоящего времени поверхностно-активные свойства для таких соединений практически не изучены, поэтому трудно выбрать реагент, обладающий максимальной эффективностью при вытеснении нефти.

В условиях существующего рынка отечественных и импортных реагентов поиск эффективных эмульгаторов буровых растворов обусловлен стратегическими задачами нефтедобывающей отрасли, поэтому представляет практический, экономический и научный интерес.

В связи с этим цель настоящей работы: оценить поверхностную активность ПАВ на основе фосфорных эфиров жирных спиртов и выявить ПАВ с оптимальными свойствами для приготовления обратных эмульсий на углеводородной основе.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Исследовать поверхностное натяжения на границе вода – углеводород с добавками АПАВ при различных температурах.
2. Установить зависимость межфазного натяжения от концентрации и температур ПАВ на границе с водными растворами различных неорганических веществ.
3. Определить оптимальный состав и свойства ПАВ для применения его в качестве ОЭ на углеводородной основе.

I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Эмульсии

Эмульсии представляют собой технологически и биологически важные двухфазные дисперсии одной несмешивающейся жидкости в другой. Как правило, одной из несмешивающихся жидкостей является вода. Обычно эмульсии формируются путем диспергирования на части двухфазных смесей таким образом, чтобы диспергировать одну из жидких фаз в виде капель (прерывающаяся или дисперсная фаза) в другой жидкости (непрерывная фаза). Такие эмульсии являются термодинамически лишь метастабильными, и подобная временная или кинетическая метастабильность достигается путем адсорбции эмульгирующего ПАВ на поверхности раздела между этими фазами. Размер капель обычно колеблется в диапазоне значений от сотен микрон до очень крупных эмульсий (в случае грубого приготовления). Со временем по различным причинам капли таких эмульсий увеличиваются в размерах и, в конечном счете, наблюдается образование отдельных фаз.

1.1.1. Типы эмульсий

В нормальных эмульсиях, также известных как эмульсии масла в воде, капли масла представляют прерывную (дисперсную) фазу. Такие эмульсии более распространены и хорошо стабилизируются ПАВ с высокой растворимостью в водных средах. Обратные эмульсии — это эмульсии воды в масле, и могут быть стабилизированы ПАВ с низким числом ГЛБ и высокой растворимостью в фазе масла (непрерывной фазе).

1.1.2. Методы получения эмульсий

Эмульсии, как и любые другие дисперсные системы можно получить двумя группами методов:

Конденсационные методы. Например, конденсация паров. Пар одной жидкости (дисперсная фаза) инжектируется под поверхность другой (дисперсионная среда). В таких условиях пар становится пересыщенным и конденсируется в виде капель размером ~ 1 мкм. В результате образуется эмульсия.

Диспергационные методы, которые основаны на дроблении дисперсной фазы. Различают:

- механическое диспергирование (встряхивание, смешение, гомогенизация). Промышленность выпускает смесители разнообразных конструкций с мешалками пропеллерного и турбинного типов, коллоидные мельницы и гомогенизаторы. В гомогенизаторах дисперсную фазу пропускают через малые отверстия под высоким давлением. Эти устройства широко применяются для гомогенизации молока, в результате чего средний диаметр капель жира в молоке уменьшается до 0,2 мкм. Такое молоко не отстаивается.
- эмульгирование ультразвуком. При этом применяется ультразвук большой мощности. Наиболее эффективна область частот от 20 до 50 кГц.
- эмульгирование электрическими методами. Преимущество – высокая монодисперсность получаемых эмульсий.

1.1.3. Основные физико-химические свойства эмульсий

Основные физико-химические свойства нефтяных эмульсий следующие:

1. Дисперсность эмульсии. Дисперсность эмульсии – это степень раздробленности дисперсной фазы в дисперсионной среде.

Дисперсность, определяющая свойства эмульсии, характеризуется тремя величинами: **1)** диаметром капелек d ; **2)** обратной величиной диаметра капельки $D = 1/d$, называемой обычно дисперсностью; **3)** удельной межфазной поверхностью, т. е. отношением суммарной поверхности капель к общему их объему. Все эти величины между собой взаимосвязаны и выражаются общей формулой $S_{y\phi} = 6/d = 3/r$.

Удельная поверхность обратно пропорциональна размерам частиц и чем меньше эти частицы, тем больше удельная поверхность.

Дисперсность эмульсий можно определять разнообразными методами. Наиболее простой и надежный – седиментационный метод, основанный на зависимости скорости оседания частиц от их величины. Седиментационный метод определения дисперсности эмульсий использует формулы Стокса.

Основными параметрами, определяющими степень дисперсности эмульсии или размер капелек воды в нефти, являются скорость потока, величина поверхностного натяжения на границе раздела фаз, а также частота и амплитуда пульсаций (масштаб пульсаций). Критические размеры капель, которые могут существовать в потоке при данном термодинамическом режиме, определяются большим числом факторов и в первом приближении описываются следующим уравнением Колмогорова А. Н.:

$$d_{кр} = 4,82 \sqrt[5]{\frac{L^2 \sigma^3}{v^6 k \rho}}, \quad (1.1)$$

где σ – поверхностное натяжение системы нефть – газ; k – коэффициент, учитывающий вязкость воды и нефти; ρ – плотность дисперсионной среды (внешней); L – масштаб пульсаций; v – скорость потока.

Исключительно быстро растет степень дисперсности эмульсии после штуцера, который устанавливают обычно перед сепаратором.

2. Вязкость эмульсий. При течении водонефтяных эмульсий в турбулентном режиме принято различать и учитывать две вязкости: **1)** вязкость, обусловленную пульсациями давления дисперсионной среды (нефти) и дисперсной фазы (воды); **2)** динамическую вязкость.

Динамическая вязкость нефтяных эмульсий неаддитивное свойство, т. е.

$$\mu_{\varepsilon} \neq \mu_n + \mu_v , \quad (1.2)$$

где μ_n и μ_v – абсолютные вязкости нефти и воды.

Динамическая вязкость эмульсии зависит от следующих основных факторов: **1)** вязкости самой нефти; **2)** температуры, при которой получается эмульсия; **3)** количества содержащейся воды в нефти; **4)** степени дисперсности или диаметра капель дисперсной фазы в дисперсионной среде (для эмульсии типа В/М).

У нефтяных эмульсий, как и у парафинистых нефтей, не подчиняющихся закону Ньютона, вязкость μ_{ε} изменяется в зависимости от градиента скорости. В этом случае вязкость μ^* называют кажущейся вязкостью (рис. 1). Анализ кривых показывает, что кажущаяся вязкость нефтяных эмульсий в значительной мере зависит от содержания воды в нефти. Увеличение содержания воды в нефтяной эмульсии до определенного предела приводит к увеличению кажущейся вязкости эмульсии, а следовательно, и к соответствующему увеличению энергетических затрат на перекачку такой эмульсии. Это обстоятельство всегда нужно учитывать при проектировании систем нефтегазоводосбора и дожимных насосных станций.

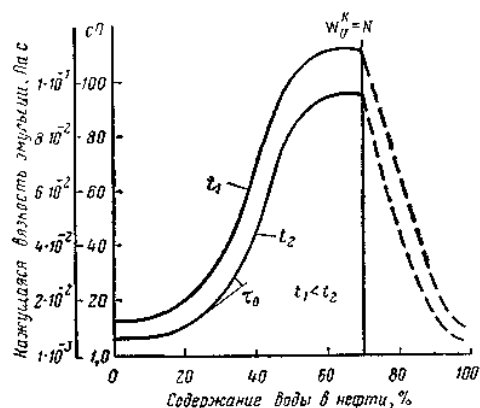


Рис. 1. Зависимость кажущейся вязкости эмульсии от процентного содержания воды в нефти и исходной температуры смешения

Основной причиной аномальной вязкости эмульсии, с точки зрения акад. П. А. Ребиндера, является механизм деформации и дробления крупных капель воды на более мелкие. Для дробления крупных капель на более мелкие необходимо затратить определенные усилия, связанные с вытягиванием этих капель в цилиндрики, имеющие критические параметры:

$$L > 2 \pi r, \quad (1.3)$$

где L и r – длина и радиус цилиндрика.

Затрачиваемая при этом работа расходуется на увеличение поверхностной энергии системы в связи с возрастанием суммарной поверхности цилиндриков.

Кроме того, рост кажущейся вязкости левой ветви рис. 70 связан с тем, что внешней фазой здесь является нефть, которая, контактируя с холодными стенками трубы, сильно повышает свою вязкость независимо от содержания в ней воды.

Изучением вязкости дисперсных систем, и в частности эмульсий, занимались многие исследователи, которые предложили несколько уравнений для расчета вязкости систем с различным содержанием диспергированного вещества.

А. Эйнштейн предложил следующую формулу:

$$\mu_э = \mu_n (1 + 2,5 W_v), \quad (1.4)$$

где $\mu_э$ – вязкость эмульсии; μ_n – вязкость дисперсионной среды (нефти); W_v – коэффициент обводненности – отношение объема дисперсной фазы (воды) к общему объему системы (воды + нефти).

Данная формула справедлива только при низких концентрациях диспергированного вещества (воды).

При выводе этой формулы предполагалось, что диспергированные частицы имеют вид упругих шариков, диаметр которых мал по сравнению с расстоянием между ними.

При содержании воды в нефти свыше 20% вязкость эмульсии резко возрастает. Максимум вязкости имеет место, как показано на рис. 70, при определенной критической концентрации воды $W_{v\text{кр}}$, характерной для данного месторождения. При дальнейшем увеличении $W_{v\text{кр}}$ вязкость эмульсии резко уменьшается. Критическое значение коэффициента обводнения $W_{v\text{кр}}$, при котором вязкость эмульсии начинает снижаться, называется *точкой инверсии* (И).

В точке инверсии И происходит обращение фаз, в результате чего дисперсная фаза (вода) становится дисперсионной средой (внешней, сплошной), а дисперсионная среда (нефть) – дисперсной фазой (разобщенной), т. е. В/М → М/В.

Инверсия нефтяных эмульсий происходит обычно при введении в эмульсию в процессе ее транспортирования поверхностно-активных веществ (ПАВ), являющихся стабилизаторами эмульсий противоположного типа.

Однако инверсия нефтяных эмульсий может происходить и без введения в них ПАВ, а только вследствие увеличения процентного содержания воды в эмульсии, как показано на рис. 1.

Обращение фаз нефтяных эмульсий имеет исключительно большое практическое значение. Эмульсия типа М/В, имеющая внешней фазой воду, транспортируется при меньших энергетических затратах, чем эмульсия типа В/М, имеющая внешней фазой нефть.

Вот почему при транспортировании эмульсий всегда нужно стремиться к тому, чтобы внешней фазой являлась вода, а не нефть (при условии, конечно, что трубопроводы защищены от коррозии).

Критическое значение коэффициента обводненности $W_{v\text{кр}}$ для нефтей разных месторождений может колебаться в пределах 0,5 – 0,9, но в большинстве случаев оно равно 0,71. Такое разнообразие значений $W_{v\text{кр}}$ объясняется различием физико-химических свойств компонентов эмульсии и в первую очередь концентрацией водной фазы и присутствием в этой эмульсии различных эмульгаторов.

3. Плотность эмульсий. Плотность эмульсии определяют, зная плотность нефти и пластовой воды, образующих эмульсию, и их объемное или процентное содержание. Плотность эмульсии можно подсчитать по следующим формулам:

$$\rho_3 = \frac{V_n \rho_n + Q_n \rho_n}{V_n + Q_n},$$

$$\rho_3 = \rho_n (1 - \varphi) + \rho_в \varphi, \quad (1.5)$$

$$\rho_3 = \frac{1}{\frac{0,01 q}{\rho_в} + \frac{1 - 0,01 q}{\rho_n}},$$

где V_n и Q_n – соответственно расход нефти и воды, м³; ρ_3 , ρ_n , $\rho_в$ – плотность эмульсии, нефти и воды соответственно; q – содержание воды и растворенных солей в эмульсии, массовые проценты; φ – объемная доля дисперсной среды $\varphi = Q_n / (V_n + Q_n)$.

Величина q определяется из следующего соотношения: $q = \frac{q_0}{1 - 0,01x}$,

где q_0 – содержание чистой воды в эмульсии; x – содержание растворенных солей в воде, %.

4. Электрические свойства эмульсии. Нефть и вода в чистом виде – хорошие диэлектрики. Проводимость нефти колеблется от 10^{-10} до 10^{-15} (Ом·см) $^{-1}$, а воды – от 10^{-7} до 10^{-8} (Ом·см) $^{-1}$. Однако даже при незначительном содержании в воде растворенных солей или кислот электропроводимость ее увеличивается в десятки раз. Поэтому электропроводимость нефтяной эмульсии обуславливается не только количеством содержащейся воды и степенью ее дисперсности, но и количеством растворенных в этой воде солей и кислот. Экспериментально установлено, что в нефтяных эмульсиях, помещенных в электрическом поле, капельки воды располагаются вдоль его силовых линий, что приводит к резкому увеличению электропроводимости этих эмульсий. Явление это объясняется тем, что капельки воды имеют приблизительно в 40 раз большую диэлектрическую проницаемость, чем капельки нефти ($\varepsilon = 2$).

Свойство капелек воды располагаться в эмульсиях вдоль силовых линий электрического поля и послужило основной причиной использования этого метода для разрушения нефтяных эмульсий.

5. Устойчивость нефтяных эмульсий и их старение. Самым важным показателем для нефтяных эмульсий является их устойчивость (стабильность), т. е. способность в течение определенного времени не разрушаться и не разделяться на нефть и воду.

Устойчивость эмульсии определяется временем ее существования и выражается очень простой формулой $\tau = H/v$, где H – высота столба эмульсии, см; v – средняя линейная скорость расслоения эмульсии, см/с.

Устойчивость эмульсий

При диспергировании двух несмешивающихся жидкостей образуются одновременно эмульсии прямого М/В и обратного В/м типа. При этом различают два периода «жизни» капель: τ_1 – время «жизни» капель масла в воде и τ_2 – время «жизни» капель воды в масле. Отношение

$$\beta = \frac{\tau_1}{\tau_2} \quad (1.6)$$

Является мерой способности системы к обращению фаз: при $\beta > 1$ система из двух нерастворимых жидкостей при их диспергировании предрасположена к образованию эмульсии прямого типа (М/В), а при $\beta < 1$, наоборот, к образованию эмульсии типа В/М. Способность системы к образованию эмульсий типа М/В возрастает с повышением величины γ :

$$\gamma = \frac{\tau_1}{\tau_2} \cdot \frac{V_2}{V_1} \quad (1.7)$$

Где V_1 и V_2 - соответственно объемы водной и масляной фаз.

С уменьшением γ преимущественно образуется эмульсия типа В/М. все эмульсии как прямого, так и обратного типа термодинамически неустойчивы, стремятся к расслоению.

При оценке стойкости нефтяных эмульсий следует различать два понятия: кинетическую и агрегативную устойчивость.

Кинетическая (седиментационная) устойчивость

Это способность системы противостоять оседанию или всплыванию частиц дисперсной фазы под действием стоксовых сил. Для разбавленных эмульсий, когда содержание дисперсной фазы менее 3 %, кинетическая устойчивость может быть представлена выражением:

$$K_y = \frac{1}{V} = \frac{9\eta}{2(\rho_g - \rho_n) \cdot r^2 g}, \quad (1.8)$$

Где V – скорость оседания или всплывания частиц дисперсной фазы с радиусом r ,

ρ_v, ρ_n – плотности дисперсной фазы и дисперсионной среды;

η – вязкость дисперсионной среды;

g – ускорение свободного падения.

Из формулы следует, что кинетическая устойчивость разбавленных водонефтяных эмульсий пропорциональна вязкостным характеристикам нефти и обратно пропорциональна разности плотностей нефти и эмульгированных глобул воды и квадрату радиуса этих глобул.

Агрегативная устойчивость эмульсий

Это способность глобул дисперсной фазы при их столкновении друг с другом или границей раздела фаз сохранять свой первоначальный размер. В этой связи следует различать два процесса: коалесценцию и флокуляцию.

Флокуляция – слипание глобул при столкновении с образованием агрегатов из двух и более глобул.

Коалесценция – процесс слияния (укрупнения) глобул при столкновении друг с другом или границей раздела фаз.

Время существования эмульсионного слоя определяют по уравнению:

$$\tau = \frac{H}{V}, \quad (1.9)$$

Где H – высота слоя,

V – средняя скорость самопроизвольного расслоения.

Поскольку большинство нефтяных эмульсий обладает чрезвычайно высокой агрегативной устойчивостью, величину её целесообразно оценивать по формуле:

$$A_y = \frac{W_0 - W}{W_0} \cdot 100, \quad (1.10)$$

где W_0 – общее содержание дисперсной фазы в анализируемой эмульсии;

W – количество дисперсной фазы, расслоившейся в процессе центрифугирования.

Сущность нового подхода к процессу предварительной подготовки эмульсии к расслоению и заключается в максимальном снижении её агрегативной и кинетической устойчивости ещё на подходах к отстойникам.

Мерой устойчивости эмульсии может служить изменение ее плотности за определенный промежуток времени в определенном слое или количество выделившейся воды при отстое.

На устойчивость нефтяных эмульсий большое влияние оказывают:

- 1) дисперсность системы;
- 2) физико-химические свойства эмульгаторов, образующих на поверхности раздела фаз адсорбционные защитные оболочки;
- 3) наличие на глобулах дисперсной фазы двойного электрического заряда;
- 4) температура смешиваемых жидкостей;
- 5) величина pH эмульгированной пластовой воды.

Кратко остановимся на этих факторах.

1. По дисперсности нефтяные эмульсии подразделяются на: мелкодисперсные с размером капель воды от 0,2 до 20 мк; средней дисперсности, с водяными капельками размером от 20 до 50 мк; грубодисперсные – с каплями воды размером от 50 до 300 мк. В нефтяных эмульсиях практически содержатся водяные капли, соответствующие всем трем видам. Такие эмульсии называются полидисперсными.

Чем выше дисперсность эмульсии, тем она устойчивее при всех прочих равных условиях. Однако вследствие огромного увеличения поверхности раздела между двумя жидкостями система, полученная диспергированием, приобретает большой запас свободной поверхностной энергии A и становится термодинамически неустойчивой:

$$A = \sigma S, \quad (1.11)$$

где σ – свободная энергия единицы поверхности; S – суммарная площадь поверхности раздела.

Такая система будет стремиться самопроизвольно перейти в устойчивое состояние, уменьшая запас свободной поверхностной энергии A , что, в свою очередь, может осуществляться двояко: за счет уменьшения или площади S или поверхностного натяжения σ в результате введения в эмульсию ПАВ.

2. На устойчивость эмульсий большое влияние оказывают стабилизирующие вещества, называемые эмульгаторами, образующие на поверхности капель адсорбционные защитные оболочки («брони»), которые препятствуют слиянию этих капель.

3. Устойчивость нефтяных эмульсий в большой степени зависит также от электрического заряда на поверхности частиц (глобул). Образующийся двойной электрический слой защищает частицы эмульсии от слипания подобно адсорбционным оболочкам. Происхождение двойного электрического заряда на границе раздела фаз можно объяснить следующим образом. В гомогенной (однородной) фазе при равновесных условиях электрический потенциал любого компонента имеет постоянную величину во всем объеме.

Водная фаза нефтяной эмульсии – это хороший электролит, диссоциированный на положительные H^+ и отрицательные OH^- ионы.

На границе раздела фаз (нефти и воды) ионы эти адсорбируются. На адсорбции ионов существенным образом сказывается природа адсорбента, т. е. веществ, растворенных в воде и нефти, которые называются естественными ПАВ. Ионы, способные поляризоваться, адсорбируются только на поверхностях, состоящих из полярных молекул. Микроучастки поверхности капельки полярной воды, несущие определенный заряд, адсорбируют (сгущают) противоположно заряженные ионы. При этом ионы электролита, имеющие противоположный знак, не адсорбируются, но под действием сил электростатического притяжения остаются вблизи адсорбционных ионов,

образуя с ними на поверхности адсорбента двойной электрический слой. Частицы, имеющие на своей поверхности одинаковые заряды, взаимно отталкиваются.

4. Устойчивость нефтяных эмульсий зависит от температуры: при повышении температуры устойчивость эмульсии понижается, так как механическая прочность адсорбционных оболочек, особенно содержащих парафин и церезин, снижается до нуля, в результате капли сливаются и эмульсия разрушается; при понижении же температуры таких эмульсий механическая прочность адсорбционных оболочек повышается, что влечет за собой и соответствующее повышение стойкости эмульсий.

5. Величина рН пластовой воды также оказывает существенное влияние на стойкость нефтяных эмульсий, так как сказывается на упругих свойствах поверхностных слоев, причем степень воздействия его на различные нефти неодинакова. С увеличением величины рН снижаются реологические свойства поверхностных слоев на границе нефть – вода, что влечет расслоение эмульсии. Увеличение рН обычно достигается введением в эмульсию щелочи, способствующей снижению механической прочности бронированных оболочек и, как следствие, разложению эмульсии на нефть и воду.

Адсорбция диспергированных особенно твердых эмульгаторов на водонефтяной поверхности и утолщение межфазного бронированного слоя на этой поверхности всегда протекает во времени, поэтому эмульсия В/М со временем становится более устойчивой, т. е. происходит ее старение. В начальный период старение происходит весьма интенсивно, затем постепенно замедляется и часто уже через сутки прекращается. Следует отметить, что свежие эмульсии разрушаются значительно легче и быстрее.

1.2. Поверхностно-активные вещества (как эмульгаторы)

1.2.1. Классификация ПАВ

Схемы классификации ПАВ традиционно основаны на физических свойствах или функциональности. Наиболее распространенное физическое свойство, используемое в классификации, — это ионность: ПАВ является заряженным или незаряженным, ионным или неионогенным. Другое — это молекулярная масса: номинально ПАВ либо низкомолекулярное ($MM < 400$), либо высокомолекулярное ($MM \approx 2000-20000$).

Еще одно важное свойство — это физическое состояние: ПАВ в стандартных условиях — кристаллическое твердое тело, аморфная паста или жидкость. Поскольку многие промышленно и биологически важные ПАВ бывают с одним или с двумя углеводородными радикалами, то различают соответственно два класса ПАВ. Часто функциональность является более применяемой классификацией. ПАВ могут быть хорошими диспергирующими агентами, эмульгаторами, антивспенивателями, флокулянтами либо флотационными агентами.

1.2.2. Типы ПАВ

Основная классификация ПАВ основана на их поверхностной активности и предпочтительной агрегации на жидких поверхностях раздела, будь то «газ-жидкость», «жидкость-жидкость» или «твердое вещество-жидкость». Поскольку это амфифильные соединения, они всегда обладают как минимум двумя функциональными частями: сольвофильная (обычно гидрофильная) часть, которая преимущественно сольватируется в растворителе, и сольвофобная часть — слабо сольватированная в том же растворителе. Сольвофильность (гидрофильность по отношению к воде) обычно наблюдается у функциональных групп, обладающих высоким сродством к растворителю. Эти группы могут иметь заряд. Заряженные группы бывают довольно простыми, например, производными амфифильных

кислот (карбоновых, серной и сульфоновой), и как цвиттерионными, так и мезоионными, а также существуют в виде более сложных структур, таких как болаформа, гемени или полимерные ПАВ. Незаряженные сольвофильные группы могут включать в себя любые формально незаряженные полярные группы; наиболее распространенной является гидроксильная группа. Неионогенные сольвофильные группы склонны к существованию в виде сложных составных структур, аналогично структурам, обнаруженным для производных оксиэтилированного глицерина. Сольвофобность (гидрофобность по отношению к воде) наиболее часто проявляется в случае линейных или разветвленных углеводородных цепей. Фторуглеродные цепи также являются типично гидрофобными. Множество промышленно важных ПАВ обладают более сложными сольвофобными группами, включающими разнообразные фенильные и нафтеновые группы. Число сольвофобных одно- и двухуглеводородных групп — это важный параметр контроля микроструктуры ПАВ, поскольку такие группы играют ключевую роль в определении кривизны пленок, которые могут быть образованы ПАВ. Большинство практических (реальных) систем ПАВ в качестве растворителя в своем составе имеют воду или органический растворитель, несмешивающийся с водой. Дополнительные возможности применения ПАВ были найдены для полярных растворителей подобных глицерину, этиленгликолю, формамиду и гидразину [1]. Другая значительная область исследований связана с разработкой ПАВ для жидкостей, таких как критический диоксид углерода. Установлено, что сополимерные ПАВ полистирола с поли(1,1)-дигидроперфтороктилакрилатом формируют полидисперсные мицеллы в критическом диоксиде углерода, а также растворяют полистирольные олигомеры в подобных растворах [2].

1.2.3. Физико-химические свойства ПАВ

1.2.3.1. Гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ)

Число гидрофильно-липофильного баланса было введено и эмпирически предложено Гриффином [28,29] для полуколичественного описания эффективности ПАВ по отношению к системам эмульсий «вода-масло». Эта шкала представлена для характеристики неионогенных ПАВ, имеющих в качестве гидрофильных групп олигомеры оксида этилена. Изначально число ГЛБ определялось как 20% от массового процента ОЭ в ПАВ.

ПАВ со значением ГЛБ 10, обладающие равными по величине весовыми фракциями ОЭ и гидрофобной части, рассматриваются как имеющие примерно одинаковое сродство и к воде, и к маслу. ПАВ с числом ГЛБ около 10 образуют «сбалансированные» эмульсии с низкими или нулевыми значениями кривизны пленки; фактически такие системы — это спонтанно-сформированные взаимнонепрерывные микроэмульсии.

Эффективные эмульгаторы эмульсий воды в масле имеют значения ГЛБ в области от 4 до 8, в то время как эмульгаторы эмульсий масла в воде имеют значения ГЛБ от 12 до 16. ГЛБ смесей ПАВ рассчитывается из обычного правила аддитивности, основанного на массовых процентах каждого из ПАВ. Эта эмпирически полученная шкала ГЛБ базируется на действии неионогенных ПАВ и не так давно распространилась и на ионные ПАВ. В этом случае также наблюдается связь со спонтанным изгибом. В работе [30] предложен метод аддитивности при расчете числа ГЛБ для функциональной группы, где

$$\text{ГЛБ} = \sum_i H_i - \sum_i L_i + 7 \quad (1.12)$$

H_i , L_i — значения групповых чисел гидрофильных и гидрофобных групп, соответственно. Примеры чисел ГЛБ таких групп приведены в табл. 5.2. В то время как подход Гриффина ограничивает значения ГЛБ в пределах от 0 до 20,

значения, рассчитанные в работе [30], могут быть и меньше нуля. Данные значения соотносятся со свободными энергиями переноса ПАВ из воды в масло.

Таблица 1.1. Значения ГЛБ

Гидрофильная группа	H_i	Липофильная группа	L_i
-OCH ₂ CH ₂ -	0,33	-OCH ₂ CH ₂ CH ₂ -	0,15
-OH (сорбитное кольцо)	0,5	-CH=	0,475
-O- (эфир)	1,28	-CH ₂ -	0,475
-OH (свободный)	1,9	-CH ₃	0,475
-CO ₂ H	2,1	-OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	0,62
-CO ₂ R (свободный эфир)	2,4	-CF ₂ -	0,87
Эфир с сорбитным кольцом	6,8	-CF ₃	0,87
-N ⁺ (четвертичное аммониевое соединение)	9,4		
-SO ₃ ⁻ Na ⁺	11,1		
-CO ₂ ⁻ Na ⁺	19,1		
-CO ₂ ⁻ K ⁺	21,1		
-SO ₄ ⁻ Na ⁺	38,7		

Как альтернативный алгоритм для определения шкалы ГЛБ было предложено множество других схем. Логарифмическая шкала [31] в своей основе имеет значения весовых фракций гидрофильных % и гидрофобных соугрупп в ПАВ:

$$\text{ГЛБ} = 11,7 \log \omega_h / \omega_f + 7 \quad (1.13)$$

Другое предположение состоит в том, что значение ГЛБ должно линейно зависеть от свободной энергии мицеллообразования. В данном случае значение суммы вклада гидрофильных групп находится в геометрической зависимости,

$$\text{ГЛБ} = \left(\sum_i H_i^2 \right)^{1/2} - \sum_i L_i + 7 \quad (1.14)$$

а вклад гидрофобных групп идентичен. Можно заметить, что в случае ПАВ с простыми гидрофильными группами, это уравнение совпадает с уравнением (1.12).

1.2.3.2. Критическая концентрация мицеллообразования (ККМ)

Многие амфифильные соединения и ПАВ образуют мицеллы. Концентрация, при которой начинается мицеллообразование, а также растворимость мицелл являются двумя важнейшими параметрами, характеризующими фазы их изотропных растворов в бинарных системах смесей «ПАВ-растворитель».

Характеристика ККМ с точки зрения термодинамики переноса гидрофобных цепей из масла в воду, контакта углеводородных цепей с растворителем в мицеллах, упаковки углеводородных цепей и взаимодействия между концевыми группами (головами) была хорошо описана, и в настоящий момент доступны данные для многих систем. Измерения ККМ проводятся от порядка 0,6 М для октаноата натрия до нижнего предела определения, который представлен для амфифильных соединений с очень низкой растворимостью и не превышает 10^{-6} М. Существует очень полезный сборник значений ККМ [35]. Верхним пределом, ограничивающим значения ККМ, является растворимость

Критическая концентрация мицеллообразования может быть определена множеством разнообразных методов, но лишь некоторые из них, чувствительные к способу агрегации ПАВ, пригодны для определения ККМ. Ссылки на большинство из них даны в универсальном сборнике [35]. В число популярных методов определения ККМ входят методы поверхностного натяжения, турбидиметрии, самодиффузии, проводимости, осмотического давления, солубилизации, метод ПАВ-селективных электродов и флуоресцентный метод. Практически все они включают в себя построение зависимости получаемой величины от концентрации ПАВ или логарифмической функции концентрации ПАВ. Далее ККМ определяется по точке перегиба, как показано на рис. 1.2 .

Наиболее часто используемый метод для определения ККМ — это измерение поверхностного натяжения на поверхности «вода-воздух».

Поскольку поверхностное натяжение чистой воды при комнатной температуре около $72 \text{ дин}\cdot\text{см}^{-1}$, а поверхностное натяжение на границе раздела «воздух-вода» с монослоем амфифила порядка $20\text{-}40 \text{ дин}\cdot\text{см}^{-1}$, можно наблюдать перегиб кривой поверхностного натяжения от концентрации ПАВ. Данные таких измерений для смеси с равными массовыми долями натрия диизопропилнафталинсульфоната и натрия триизопропилнафталинсульфоната (ДТИНС, средняя молекулярная масса 355) приведены на рис. 1.2, а. Значения относительного поверхностного натяжения на этом графике получены методом пластинок Вильгельми, и приведены в отношении к поверхностному натяжению дистиллированной воды. Пересечение асимптот дает значение ККМ порядка $3,0 \text{ мМ}$. Незначительный наклон, наблюдаемый сразу после точки изгиба, объясняется смешанной природой ДТИНС. Подобный наклон говорит о наличии примесей в образце ПАВ.

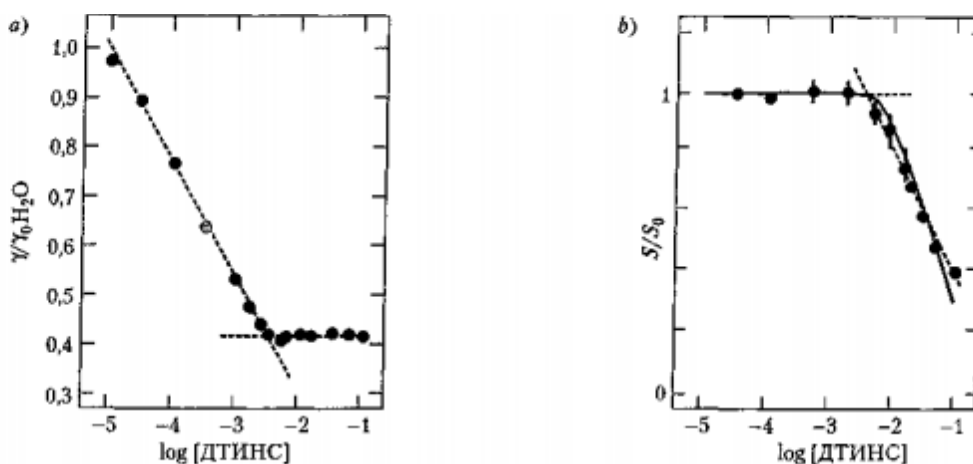


Рис.

Рис 1. 2. Определение ККМ ДТИНС при $25 \text{ }^\circ\text{C}$: а — относительное поверхностное натяжение, измеренное на поверхности раздела «воздух-вода» методом пластинок Вильгельми (ККМ $3,0 \text{ мМ}$); б — отношение крутизны (наклонов) корня предельного тока скорости вращения S/S_0 для электроактивного зонда, внедренного в мицеллы (КМК $3,0 \text{ мМ}$) [36]

1.2.4. ПАВ в процессе нефтедобычи вторичным методом

В последнее время нефтедобывающая промышленность все больше переходит в зависимость от уже существующих месторождений. Постоянная потребность в нефти и желание большинства государств быть не зависимыми от ее импорта, приводят к разработке методов, направленных на извлечения максимально возможных количеств сырой нефти из уже разработанных источников.

Среди физических методов, используемых в этих целях, следует отметить:

- технологию заводнения скважины раствором ПАВ, с помощью которого создается давление в добывающей скважине;
- метод подземных пожаров, также направленный на повышение давления, и, кроме того, приводящий к снижению вязкости добываемой нефти;
- усовершенствованные сейсмические методы определения потенциальных отложений нефти в уже разработанных месторождениях.

Химические методы, направленные на увеличение объемов добычи нефти, как правило, связаны с использованием ПАВ. По одной из существующих технологий ПАВ посредством эмульгирования способствует высвобождению нефти из пластов различных пород. По другой — ПАВ могут преимущественно смачивать породу, высвобождая таким образом имеющуюся там нефть. Также работает и следующий способ, известный как детергентный.

На практике все эти механизмы имеют право на существование. На рис. 1.3 приведена схема заполнения скважины водным раствором ПАВ, который приводит как к увеличению давления, так и к вытесняющему нефть воздействию ПАВ. В таких процессах используются анионные и неионогенные ПАВ, и здесь очень важна «цена вопроса», так как в случае вторичных методов добычи нефти нельзя надеяться на увеличение производства более чем на 5-10%. Поэтому в основном применяют анионные

ПАВ, а именно недорогой лигносульфонат. Лигносульфонаты, получаемые в процессе сульфирования, предпочтительнее крафтпродуктов.

Наряду с ПАВ, применение находят различные полимеры и уже упомянутые физические методы. На сегодняшний день доля вторичной добычи в отрасли в основном зависит от открытия и разработки месторождений, но с появлением новых технологий (таких как усовершенствованные сейсмические методы) все чаще происходит возобновление работ на уже заброшенных скважинах.

В нефтедобывающей промышленности ПАВ применяется и в других целях. Лигносульфонаты, а иногда и полифосфаты, используются для диспергирования глины в буровых растворах. Для отделения нефти от минерализованной воды часто требуются деэмульсаторы. Это могут быть катионные ПАВ. Ил и глина также должны эффективно осаждаться на дно и предотвращать образование иены [22,23].

Еще одна серьезная проблема — коррозия подземных трубопроводов [24]. В данном случае применяются ингибиторы коррозии — амины или жирные кислоты. Компании, специализирующиеся на проблемах бурения скважин, продают множество различных реагентов, но их сложные составы являются коммерческой тайной, что делает их анализ здесь весьма затруднительным.

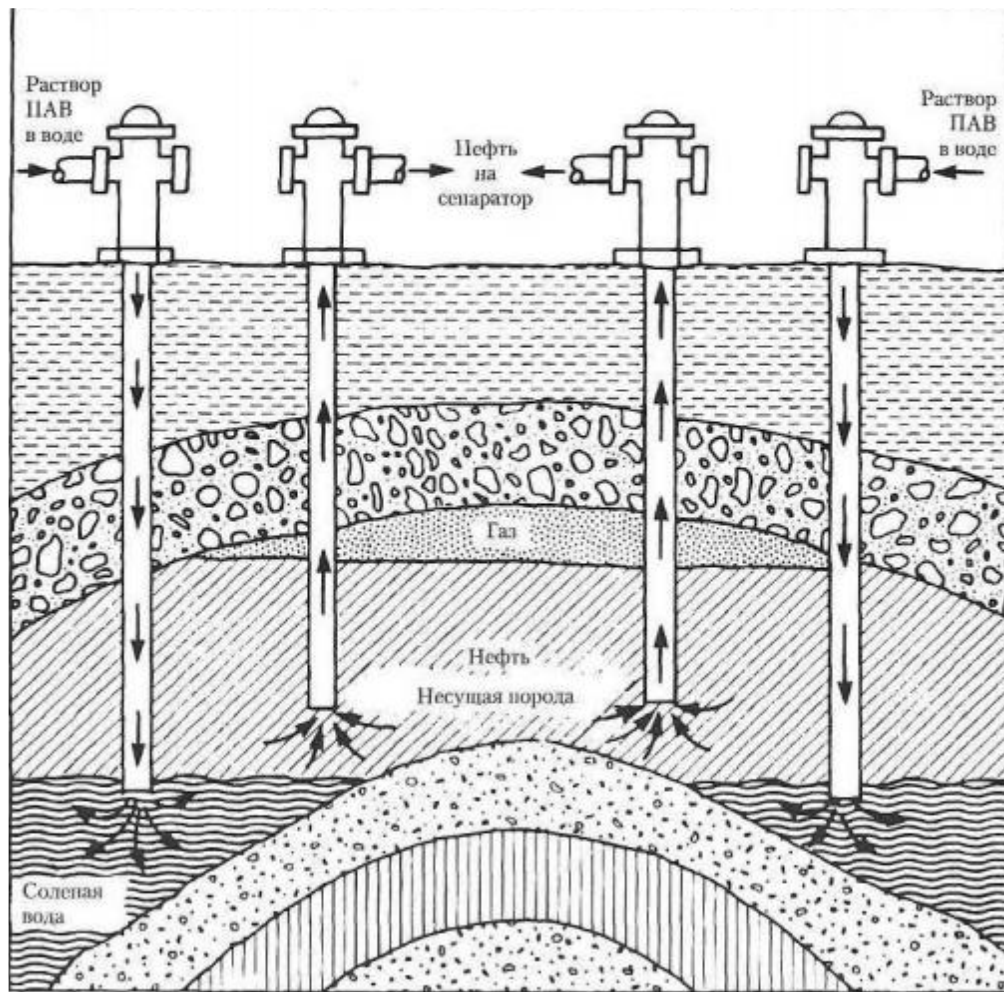


Рис 1.3 Нефтяное месторождение с системой водного раствора ПАВ

1.3. Фосфорные эфиры жирных спиртов

1.3.1. Методы синтеза

Этот тип сырья получают в ходе трех основных процессов, один из которых использует природную основу, а два других — нефтехимическую. Метилловые эфиры, выделяемые непосредственно из жиров и масел, в промышленности восстанавливаются до жирных спиртов гидрированием (с использованием оксида меди(II)/хромата меди(II) в качестве катализатора) при повышенной температуре и давлении (290 °С, 20,7 МПа) [21 - 23].

При таких условиях процесса ненасыщенность исходных метилловых эфиров не сохраняется — конечными продуктами являются насыщенные спирты. Интерес для производства ПАВ представляют условия, при которых ненасыщенные эфиры могли бы быть восстановлены до ненасыщенных спиртов без потери неопределенности.

Были специально смоделированы кадмиймодифицированные катализаторы. Так, например, с использованием комплексного катализатора высокой активности алюминий/кадмий/ хром оксидов при температуре 270-290 °С и давлении 19,3 МПа с высоким выходом был получен спирт из сложного эфира, с практически полным сохранением исходной неопределенности [21]. При этом встал вопрос об использовании шестивалентного хрома в составе комплексного катализатора, поскольку из-за токсичности возникли серьезные проблемы при его производстве, использовании и продаже.

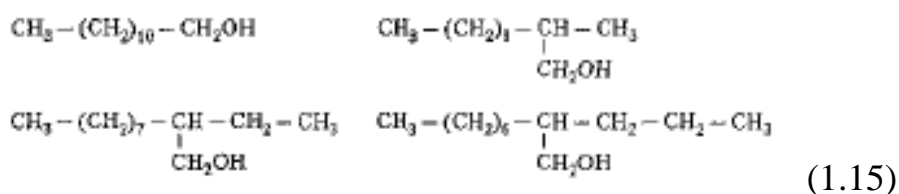
Они были решены разработкой катализатора металлическая медь/железо/оксид алюминия, который обладает та кой же активностью и лучшими технологическими фильтрационными свойствами [24].

Жирные спирты на нефтехимической основе — это основной промышленный источник получения этих материалов. Одним из наиболее важных технологических процессов (с участием комплексов переходных металлов в качестве катализаторов) является процесс гидроформилирования

побочными продуктами оксо-синтеза являются парафины, олефины, димеры олефинов, а также следы ацетатов, сложных эфиров и диолов, которые удаляются в процессе фракционной перегонки как более легкие, либо как более тяжелые фракции. Оксо-спирты представляют собой первичные разветвленные спирты, однако их разветвленность вызвана главным образом пendantsпиртовой группой.

Следует отличать разветвленные оксо-спирты от спиртов, полученных гидроформилированием олигомеров пропилена, таких как ноненов и додеценов, которые сами по себе имеют разветвленную структуру. Эти материалы обсуждаются в разделе, относящемся к использованию олефинов в качестве исходного сырья.

Вследствие линейной природы исходных олефинов оксо-спирты на их основе представляют собой смесь линейных и моно разветвленных спиртов (уравн. 1.15)



Основные структуры оксо-спиртов (на примере спирта C₁₂)

Другой путь синтеза жирных спиртов основан на открытии Карла Циглера. Этилен может быть заполимеризован в относительно мягких условиях с использованием металлоорганического катализатора. В частности, комплекс триэтилалюминия/трихлоридтитана эффективно способствует внедрению этилена в связь алюминий-углерод с образованием триполиэтиленалкилалюминия (ТПЭА) [27, 28].

Реакция является экзотермичной, рост цепи может быть остановлен в любой момент времени. Промежуточный результат окисления (ТПЭА) дает

алкоксид алюминия, который в дальнейшем гидролизуется до жирных спиртов и гидроксида алюминия (уравн. 1.16).

В результате этого процесса образуются линейные спирты. Основные производители спиртов, использующие реагент по методу Циглера.

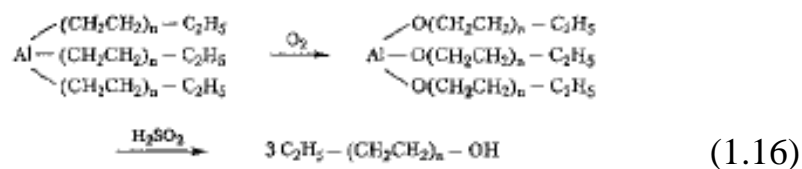


Схема получения жирных спиртов по методу Циглера

1.3.2. Сложные эфиры фосфорной кислоты

Данные продукты являются сложными эфирами фосфорной кислоты и спиртов, этоксиатов спиртов, этоксиатов алкилфенолов и эфиров этоксилированных аминов. В качестве ПАВ используются лишь моно- и диэфиры фосфорной кислоты. В промышленности их получают по реакции взаимодействия спиртов с пятиокисью фосфора, в результате которой получается эквимольная смесь моно- и диэфиров и небольшое количество свободной фосфорной кислоты.

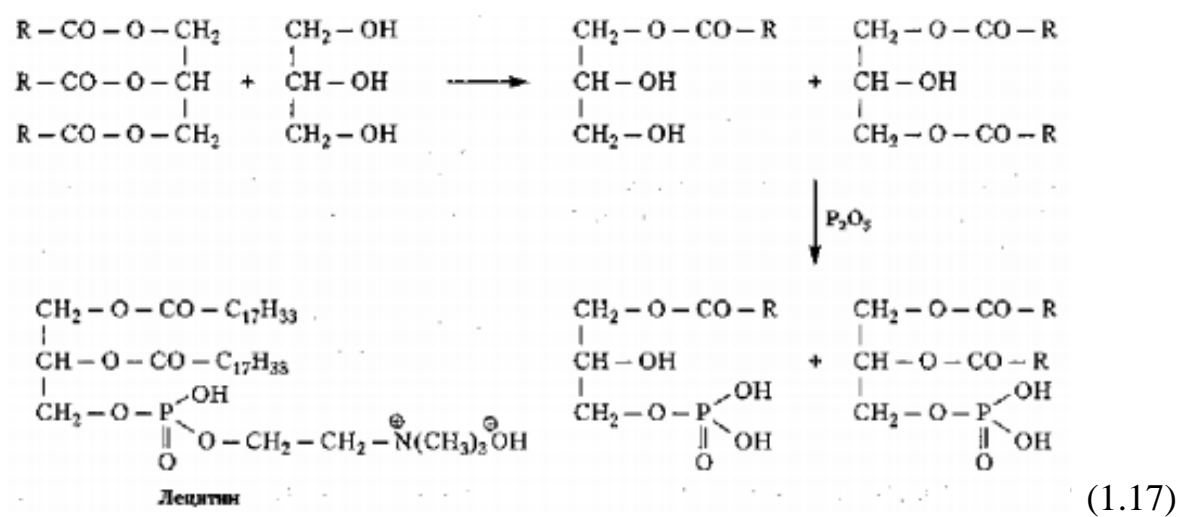
Реакция спиртов с полифосфорной кислотой дает преимущественно моноэфиры с небольшим содержанием свободной фосфорной кислоты. Фосфатирование с помощью P_2O_5 осуществляется введением фосфатирующего агента в виде порошка к интенсивно перемешиваемому безводному спирту в строго безводных условиях. Для предотвращения локальных перегревов и прижогов (изменения цвета) требуется мешалка, обеспечивающая большое сдвиговое усилие, и постоянная рециркуляция реакционной смеси через теплообменник. Интенсивное перемешивание также важно и при фосфатировании с использованием полифосфорной кислоты, поскольку густая полифосфорная кислота оседает на дно реактора. В промышленности данные превращения проводят при 50-70°C в реакторе из нержавеющей стали или эмалированном. В результате реакции спирта (3 моля) с P_2O_5 (1 моль) получается эквимольная смесь моно- и диэфиров.

Данное соотношение можно сделать иным, изменяя молярное соотношение P_2O_5 /спирт. Анализ сложных эфиров фосфорной кислоты, полученных этим методом, показывает содержание 15-20% непрореагировавших неионогенных ПАВ. Это объясняется тем фактом, что данная смесь содержит моно- и диэфиры пирофосфатов, которым необходима более высокая температура для взаимодействия с гидроксильными соединениями [12].

Короткоцепные эфиры фосфорной кислоты, такие как бутилфосфорная кислота, являются сильными кислотами с антикоррозионными, антибактериальными, смачивающими и диспергирующими свойствами наряду с хорошей растворимостью. Эфиры с более длинной цепью обладают худшей растворимостью в воде и являются более слабыми кислотами. Превращение в натриевые соли улучшает водорастворимость и чувствительность к жесткой воде. Они хорошие смачивающие агенты и эмульгаторы.

Моноэфиры склонны сдерживать пенообразование в присутствии сильных анионов, являются мягкими по отношению к коже и поэтому используются в средствах личной гигиены (чаще всего в Японии). Сложные эфиры фосфорной кислоты гидролитически стабильны, особенно в сильнощелочных условиях, что дает возможность использовать их в смесях для чистки поверхности, применяемых в жестких условиях [8].

Для пищевой промышленности важной группой продуктов являются фосфатированные моно/диглицериды. Их получают взаимодействием пищевых масел (триглицеридов) с соответствующим количеством глицерина. Впоследствии их фосфатируют и нейтрализуют карбонатом натрия. В зависимости от йодного числа (ненасыщенности) исходного триглицерида получают либо твердый пластичный продукт, либо жидкий. Следует отметить структурное сходство этих материалов с встречающимся в природе лецитином. Крупные производители эфиров фосфорной кислоты: Европа — Rhone-Poulenc, Henkel, Huels, Akzo Nobel, Albright & Wilson, Shell и Witco; США — Rhone-Poulenc, Sandoz, Stepan и Witco; Япония — Kao, Nikko Chemical, Takemoto Oil & Fat и Sanyo; Израиль — Zohar.



Синтез фосфатированных моно- и диглицеридов

2. Объекты и методы исследования

2.1. Определение физико-химических свойств

2.1.1. Определение плотности

Плотность водной и углеводородной фазы определяли с помощью ареометра. Сущность метода заключается в погружении ареометра в испытуемый продукт, снятии показания по шкале ареометра при температуре определения и пересчете результатов на плотность при температуре 20 °С.

2.1.2. Определение межфазного натяжения на границе «вода – углеводород» сталагмометрическим методом

Межфазное натяжение на границе «вода-углеводород» определяли по стандартной методике при помощи сталагмометра конструкции БашНИПИнефть, схема которого представлена на рис. 2.1 [40].

Для определения межфазного натяжения на границе «вода - углеводород» предварительно готовили растворы реагентов заданной концентрации в воде, путем введения расчетного количества реагента. Затем шприц заполняли жидкостью с меньшей плотностью, т.е. нефтью (углеводородная фаза), а стакан - жидкостью с большей плотностью, т.е. раствором минеральной соли или пластовой водой (водная фаза). При помощи микровинта выдавливали из капилляра каплю одной жидкости в другую. При достижении критического объема происходил отрыв капли от капилляра. Объем капли фиксировали в условных единицах и далее рассчитывали межфазное натяжение. Для установления адсорбционного равновесия время выхода капли из капилляра должно составлять не менее одной минуты. Относительная погрешность измерений 5,0 %.

Межфазное натяжение на границе «вода – углеводород» рассчитывали по формуле:

$$\sigma = K_{ст} \cdot V_{к} \cdot (\rho_{в} - \rho_{ув}) \quad (2.1),$$

где σ - коэффициент поверхностного натяжения, мН/м;

$K_{ст}$ - постоянная капилляра;

V_k - объем всплывшей капли в делениях микрометра;

ρ_v - плотность водной фазы, г/см³;

$\rho_{ув}$ - плотность углеводородной фазы, г/см³.

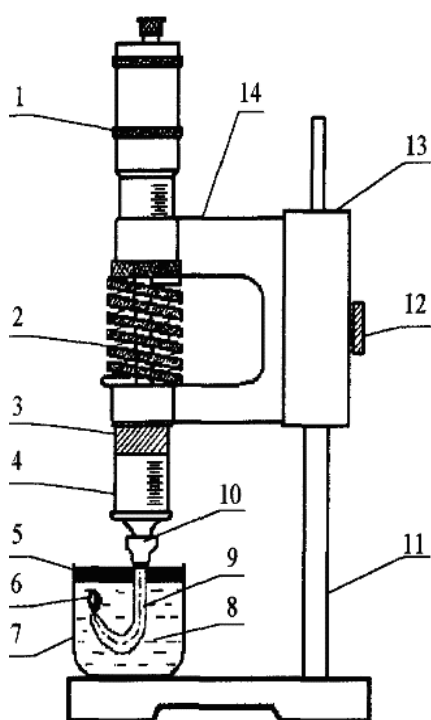


Рис 2.1. Принципиальная схема
сталагмометра:

- 1 - микрометр, 2 - пружина,
- 3 - поршень, 4 - стеклянный шприц,
- 5 - слой углеводорода, 6 - капля,
- 7 - стакан, 8 - водная фаза,
- 9 - капилляр, 10 - переводник,
- 11 - штатив, 12 – винт,
- 13 - втулка, 14 - скоба.

2.1.3. Определение межфазного натяжения на границе «вода-масло» в присутствии ПАВ методом вращающейся капли.

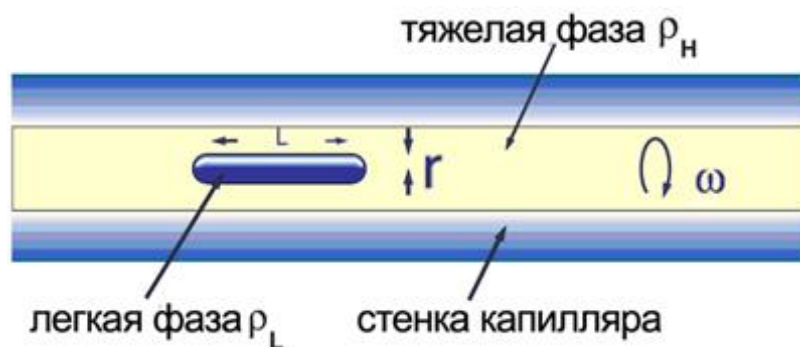
Поверхностное натяжение жидкостей/свободная поверхностная энергия твердых тел определяет свойства материалов, их взаимодействие с различными растворителями, покрытиями и т.п. Исследования данных характеристик проводятся с помощью тензиометров и приборов для измерения краевого угла. Для очень малого межфазного натяжения методы кольца и пластины не подходят, т.к. силы взаимодействия очень малы, а сама поверхность очень нестабильна. Поэтому межфазную поверхность разрушают до такой степени, чтобы можно было легко определить результирующие силы. Для метода вращающейся капли против сил поверхностного натяжения используют центробежные силы. Межфазное натяжение определяют при комплексных исследованиях параметров различных систем:

- Контроль поверхностного натяжения топлив.
- Исследование влияния добавок и присадок на поверхностные свойства топлив.
- Водно-нефтяные эмульсии.
- Смачивание горных пород нефтью и растворами, применяемыми при добыче нефти.
- Изучение адгезионных свойств битумов.
- Стабильность эмульсий типа «масло в воде»
- Качество трансформаторного масла
- Увеличение нефтеотдачи пластов
- Оптимизация свойств водных растворов ПАВ для улучшения нефтеотдачи пластов
- Краевой угол на наклонной поверхности. Угол скольжения
- Реология поверхностных плёнок

Метод вращающейся капли (оптический метод) был разработан для измерения очень низкого межфазного натяжения: $0,000001$ мН/м, так как

классическим методом отрыва кольца Дью Нуи определяют поверхностное (межфазное) натяжение от 1 мН/м. Сверхнизкое межфазное натяжение характерно для органических систем, в частности для нефтепродуктов.

Капля легкой фазы (масло) вводится с помощью капилляра в толщу тяжелой фазы. Капилляр вращается вдоль своей оси с определенной частотой. При частоте 0 Гц капля будет иметь форму шара. При увеличении частоты молекулы межфазного слоя будут подвергаться воздействию центробежных сил, направленных перпендикулярно оси вращения капилляра. Силы межфазного натяжения равны (но точки приложения отличаются) центробежной силе, а молекулы в межфазном слое двигаются по определенной траектории с радиусом r . Благодаря этому факту капля вытягивается вдоль оси вращения до достижения равновесия.



Зная разницу между плотностью тяжелой фазы (ρ_H) и плотностью легкой фазы (ρ_L) радиус вращения капли (r), частоту вращения (ω) можно определить межфазное натяжение (k - постоянная прибора, зависящая от приближения оптики).

$$\sigma = kr^3\omega^2(\rho_H - \rho_L) \quad (2.2)$$

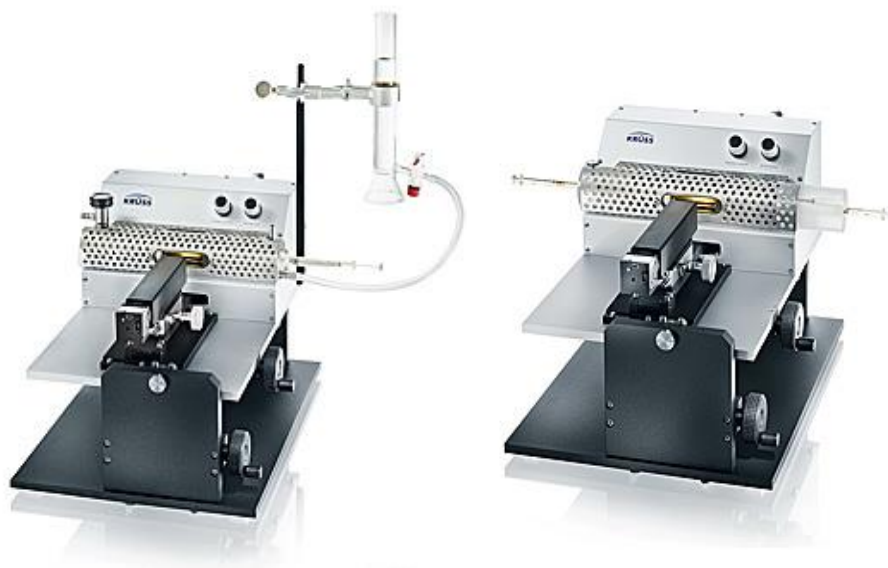
Прибор

В работе межфазное натяжение определяют методом вращающейся капли. Метод реализуется в тензиометре SITE100. Диапазон измерения межфазного натяжения с помощью метода вращающейся капли: 10-6 ... 50 /100 мН/м.

Тензиометр SITE100 часто применяется для оптимизации свойств буровых растворов и жидкостей заводнения за счет подбора оптимальной

концентрации и температуры для наиболее эффективного снижения межфазного натяжения и повышения нефтеотдачи пласта. Тензиометр SITE100 – это тензиометр нового поколения, оснащенный видеокамерой и программным обеспечением для сбора данных, контролируемый через компьютер. Данный прибор позволяет изучать длительные равновесные процессы, т.е. исследовать медленные процессы диффузии в межфазном слое.

Показатель	Значение
Межфазное натяжение:	
- диапазон	0,000001 ... 10 мН/м
- разрешение	0,000001 мН/м
Скорость вращения	15 000 об/мин
Диаметр капилляра	2,5 мм
Рабочие температуры	0 ... +100°C
Габариты (Д x Ш x В)	300 x 450 x 300 мм
Вес	15 кг



а)

б)

Рис. 2. 2 Тензиометр SITE100: а) – для работы с большими объемами водной фазы; б) – для работы с малыми объемами водной фазы.

Тензиометр SITE100 имеет цилиндрический корпус, в котором размещается вращающийся капилляр. Пространство между корпусом и капилляром заполняется силиконовым маслом, которое циркулирует через внешний термостат, что позволяет изучить влияние температуры на

межфазное натяжение. Вращающийся капилляр заполняется тяжёлой фазой, например, солевым раствором (пластовой водой или ее моделью) или раствором водорастворимого ПАВ. Легкая фаза (например, капля нефти, другого углеводорода или раствора маслорастворимого ПАВ в углеводороде) вводится в центр капилляра, напротив смотрового окна, с помощью шприца с длинной иглой. При вращении капля вытягивается вдоль оси вращения: чем выше скорость вращения капилляра, тем сильнее вытягивается капля, а ее радиус уменьшается. Если центробежные силы будут превышать межфазное натяжение, то капля разорвется. Поэтому скорость вращения капилляра подбирают таким образом, чтобы капля имела максимально вытянутую форму, т.е. центробежные силы были равны межфазному натяжению. На основе частоты вращения капилляра, плотностей фаз и радиуса вытянутой капли программное обеспечение тензиометра рассчитывает межфазное натяжение.

Прибор имеет видеокамеру, которая непрерывно передает изображение капли программному обеспечению, которое и производит полный анализ эллиптической формы капли. На самом приборе можно регулировать скорость вращения капилляра, яркость подсветки капли, расстояние между капилляром и видеокамерой, угол наклона платформы, на которой крепится система. Скорость вращения и яркость можно также контролировать с помощью программного обеспечения.

Программное обеспечение контролирует скорость вращения капилляра, рассчитывает статическое межфазное натяжение, а также изменение его во времени за счет проникновения ПАВ из тяжёлой фазы в каплю, отображает текущую температуру образца. Также в окне программы можно увидеть каплю в окружении тяжёлой фазы. Результаты измерений отображаются в окне программы, их также можно сохранить в базу данных или импортировать в виде Excel-файла.

2.2. Объекты исследования

Таблица 2.1. Объекты исследования

№ п/п	Наименование	Состав
1	ФЭС-71	Фосфорные эфиры жирных спиртов с C_n ($n=10-12$), время синтеза 2 часа.
	ФЭС-72	Фосфорные эфиры жирных спиртов с C_n ($n=10-12$), время синтеза 4 часа.
	ФЭС-73	Фосфорные эфиры жирных спиртов с C_n ($n=10-12$), время синтеза 8 часов.
2	ФЭС-81	Фосфорные эфиры жирных спиртов с C_n ($n=13-15$), время синтеза 2 часа.
	ФЭС-82	Фосфорные эфиры жирных спиртов с C_n ($n=13-15$), время синтеза 4 часа
	ФЭС-83	Фосфорные эфиры жирных спиртов с C_n ($n=13-15$), время синтеза 8 часов.
3	ФЭС-108	Смесь фосфорных эфиров жирных спиртов с C_n ($n=10-18$), время синтеза 2 часа.
	ФЭС-107	Смесь фосфорных эфиров жирных спиртов с C_n ($n=10-18$), время синтеза 4 часа.
	ФЭС-106	Смесь фосфорных эфиров жирных спиртов с C_n ($n=10-18$), время синтеза 6 часов.
	ФЭС-101	Смесь фосфорных эфиров жирных спиртов с C_n ($n=10-18$), время синтеза 8 часов.
	ФЭС-102	Смесь фосфорных эфиров жирных спиртов с C_n ($n=10-18$), время синтеза 10 часов.
	ФЭС-103	Смесь фосфорных эфиров жирных спиртов с C_n ($n=10-18$), время синтеза 12 часов.

III. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

ВЫВОДЫ

1. Определили поверхностное натяжения на границе вода – углеводород с добавками АПАВ при различных температурах и пришли к выводу, что при повышении температуры значения межфазного натяжения в целом уменьшаются. В случаях увеличения значения межфазного натяжения с ростом температур можно объяснить уходом с поверхности поверхностно-активных веществ.
2. Исходя из вида изотерм межфазного натяжения от концентрации ПАВ на границе с водными растворами различных неорганических веществ установили, что данные ПАВ являются мицеллообразующими. Их молекулы содержат большой гидрофобный радикал и сильно гидратирующуюся полярную группу. В растворах таких соединений при ККМ), самопроизвольно образуются агрегаты из ориентированных молекул – мицеллы, которые почти не снижают поверхностного натяжения.
3. Определили, что оптимальный состав и свойства ПАВ для применения его в качестве ОЭ на углеводородной основе характерны для ПАВ «ФЭС-103», так как он имеет наиболее низкие значения межфазного натяжения на границе водной и углеводородной фаз. Из этого следует, что при увеличении времени синтеза свойства ПАВ для применения его в качестве ОЭ улучшаются.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dashkina E.F., Vashenko A.V., Prochuhan K.Yu., Prochuhan Yu.A. The impact of the introduction sulfo group for stability of VNE and oil capacity of superficially active substances. The Strategies of Modern Science Development. V International scientific-practical conference/ 26-27 December 2013. Yelm, WA, USA: Science Book Publishing House, 2013, p.11-15.
2. Drilling, completion and workover fluids : справочник по буровым растворам, 2008 // Нефтегазовые технологии. 2008. № 11 (Приложение). 63 с.
3. <http://niipav.ru/monoetanolamid-kokosovogo-masla-cheshuirovannyu>
4. Kolancilar H. Preparation of Laurel Oil alkanolamide from Laurel Oil / H. Kolancilar // J. am. Oil Chem. soc. — 2004. — Vol. 81, № 6. — P. 597-598.
5. Rosen, M.J. Surfactants and interfacial phenomena. New York: Wiley-Interscience, 2004. 500 p.
6. uvelicheniya-nefteotdachi-na-pozdnykh-stadiyakh-razrab#ixzz3RKusvysc
6. Басарыгин Ю.М., Будников В.Ф., Булатов А.И. [и др.]. Исследование факторов и реализация мер долговременной эксплуатации нефтяных и газовых скважин: в 6 т. Т. 5. Кн. 1. Обработка призабойной зоны пласта химическими и физическими методами. Краснодар: Просвещение-Юг, 2004. 384 с.
7. Волков, В. А. Коллоидная химия. Поверхностные явления и дисперсные системы [Электронный ресурс]: интеракт. учеб. - Электрон. дан. и прогр. - Москва, 2001. - 1 электрон. опт. диск (CD-ROM). - Систем, требования: ПК от 486 DX 66 МГц; RAM 1616 Мб; Windows 95; зв. плата. - Загл. с этикетки диска.
8. Глуценко В.Н. Обратные эмульсии и суспензии в нефтегазовой промышленности. М.: Интерконтакт Наука, 2008. С.654-659.
9. Дубнов Л.В., Бахаревич Н.С., Романов А.И. Промышленные взрывчатые вещества. М. : Недра, 1988. 358 с.

10. Карпеева И.Э. Синтез амидов жирных кислот подсолнечного масла / И.Э. Карпеева, А.В. Зорина, Х.С. Шихалиев // Вестник Воронежского университета. Сер.: Химия. Биология. Физика. — 2013 — №2. — С.39-41.
11. Киселев К.В. Физические и химические процессы взаимодействия кислотных растворов с горной породой низкопродуктивных залежей нефти: дисс. ... канд. хим. наук. Тюмень, 2004. 142 с.
12. Компамин - каталог-справочник RM [Электронный ресурс] / Rusmarket. - Режим доступа: \www/ url: <http://compamine.rus-market.ru/> -21.10.2010. - Заглавие с экрана.
13. Кристиан М., Сокол С., Константинуеску А. Увеличение продуктивности и приемистости скважин / Пер. с румынского. М.: Недра, 1985. 184 с.
14. Кузнецов В. В. Физическая и коллоидная химия : учеб. для геол. спец. вузов / В. В. Кузнецов. – М. : Высшая школа, 1968. – 300 с.
15. Курбанбаев М.И., Мирошников В.Я., Толоконский С.И. [и др.]. Применение многофункциональных поверхностно-активных реагентов для нефтедобычи и транспорта // Нефть. Газ. Новации. 2010. № 10. С. 33-38.
16. Кутузов Б.Н. Перспективы замены тротилсодержащих промышленных ВВ на бестротиловые для горных предприятий // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2011. № 10. С. 63–68.
17. Лебедева Н.Н., Мазаев В.В., Третьяков Н.Ю. Синтез и применение эфиров глико-лей для интенсификации добычи нефти //Журн. прикл. хим. 2001. Т. 74. Вып. 8. С. 1376-1378.
18. Мазаев В. В., Лебедева Н. Н., Лунева Н. Н. Применение органических растворителей для процессов смешивающегося вытеснения нефти //Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. 2002. № 1. С. 49-51.
19. Малахова А. Я. Физическая и коллоидная химия : учеб. пособие для геол. спец. ун-тов / А. Я. Малахова. – Мн. : Выш. школа, 1981. – 304 с.

20. Меркулов Д.А. М 61 Комплексоны и ПАВ в средствах бытовой химии: учебное пособие. – Ижевск: Из-во «Удмуртский университет», 2013. – 111 с.
21. Научная библиотека диссертаций и авторефератов disserCat <http://www.dissercat.com/content/uchet-riskov-pri-planirovanii-metodov>
22. Определение поверхностного натяжения. Расчет молекулярных характеристик исследуемого ПАВ. Исследование мицеллообразования в растворах коллоидных ПАВ: методические указания к выполнению лабораторных работ по дисциплинам «Поверхностные явления и дисперсные системы» и «Коллоидная химия», /Сост. Е.В. Михеева, Л.С. Анисимова. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2009. – 24 с.
23. Орлов Г.А. Применение обратных эмульсий в нефтедобыче / Г.А. Орлов, М.Ш. Кендис, В.Н.Глушченко. — М.: Недра, 1991. — 224 с.
24. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах / К. Холмберг [и др.]; пер. с англ. — М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. — 528 с.
25. Поверхностно-активные вещества [Текст]: справочник / Абрамзон А. А., Бочаров В. В., Гаевой Г. М. и др.; под общ. ред. А. А. Абрамзона и Г. М. Гаевого. - Л.: Химия, 1979. - 376 с.
26. Поверхностно-активные вещества. Синтез, свойства, анализ, применение. Автор: Ланге К. Р. Год: 2007 Издание: Профессия Страниц: 240 ISBN: 5939130682, 1569902704
27. Позднышев Г.Н. Стабилизация и разрушение нефтяных эмульсий. - М.: Недра, 1982. 36 с.
28. Разработка экологически безопасных ПАВ и адаптации их к условиям нефтедобывающей промышленности/ Кузьмичева Е.О. [и др.].
29. Силин М.А., Магадова Л.А., Гаевой Е.Г. [и др.]. Исследование поверхностно-активных веществ (ПАВ) различного типа, применяемых

- в составе технологических жидкостей // Территория НЕФТЕГАЗ. 2011. № 8. С. 50-55.
30. Силин М.А., Магадова Л.А., Давлетшина Л.Ф. [и др.]. Стимуляция терригенных коллекторов по межтрубному пространству добывающих скважин // Нефтепромысловое дело. 2012. № 7. С. 27-30.
31. Солодовников А.О., Андреев О.В., Киселев К.В. Формирование червоточин кислотообразующими реагентами в модели карбонатного пласта // Известия вузов. Нефть и газ. 2012. № 6. С. 59-63.
32. Способ получения алкилоламидов: пат. RU2451666 (С1) Россия: МПК С07С231/02; С07С233/17 / Чебаксарова Л.В., Худолева Е.С., Гурбанова Л.В.; заявитель и патентообладатель ООО НПО «НИИПАВ». — № RU2011106103; заявл. 8.02.2011; опубл. 27.05.2012. — 6 с.
33. Сумм Б.Д. Основы коллоидной химии: учеб. пособие. М.: Академия, 2007. 240 с.
34. Сучков Б.М. Интенсификация работы скважин. Москва-Ижевск: Регулярная и хаотическая динамика, 2007. 612 с.
35. Токунов В.И., Хейфец И.Б. Гидрофобно-эмульсионные буровые растворы. М.: Недра, 1983. 167 с.
36. Фридрихсберг Д. А. Курс коллоидной химии : учеб. для вузов / Д. А. Фридрихсберг. – 2-е изд., перераб. и доп. – Л.: Химия, 1984. – 368 с.
37. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии (Поверхностные явления и дисперсные системы) : учеб. для вузов / Ю. Г. Фролов. – М.: Химия, 1982. – 400 с.
38. Фролов, Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные Явления и дисперсные системы [Текст] учеб. / Ю. Г. Фролов. - 2-е изд., перераб. и доп. - М.: Химия, 1988. — 464 с.
39. Хакимов А.А., Сатаров Р.И., Качурин А.В. [и др.]. Совершенствование технологии кислотных обработок // Нефтяное хозяйство. 2012. № 3. С. 53-54.

40. Холмберг К., Йенссон Б., Кронберг Б., Линдман Б. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах : пер. с англ. М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. 528 с.
41. Шакиров А.Н., Исмагилов О.З., Козин В.Г. [и др.]. Исследование коллоидно-химических свойств ПАВ, используемых в эмульсионных методах повышения нефтеотдачи пластов // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. 2003. № 11. С. 39-42.
42. Шелепов В.В. Состояние сырьевой базы нефтяной промышленности России/Повышение нефтеотдачи пластов. 2008. № 4. С. 43-67.
43. Шеметов П.А. Проблемы увеличения выпуска золота и урана и пути их решения // Горный журнал. 2007. № 5. С. 8–10.
44. Ши Г.Б. Нефтяные эмульсии и методы борьбы с ними: пер. с англ. – М.-Л.: Гостоптехиздат, 1946. 4 с.
45. Эмульсии нефти с водой и методы их разрушения/ Левченко Д.Н. [и др.]. М.: Химия, 1967. С. 83-84.
46. Эмульсии: получение, свойства, разрушение: Метод. указ. к лаб. работам /Самар. гос.техн. ун-т; Сост. Л.В. Кольцов, М.А. Лосева. Самара, 2012. 18 с. Илл.