

Р. Ф. Хамидуллин, Р. Х. Мингазов, И. К. Киямов,
Ф. Ф. Хамидуллина, Р. М. Фатхутдинова, Э. Х. Харлампиди

ИЗУЧЕНИЕ ЯВЛЕНИЯ СМАЧИВАНИЯ В НЕФТЯНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ ПРИ ПРОМЫСЛОВОЙ ПОДГОТОВКЕ

Ключевые слова: нефть, эмульсия, поверхностно-активное вещество, демульгатор, смачивание.

Исследован ряд поверхностно-активных веществ различных классов, типов и назначений с целью установления их применимости в качестве смачивателей при разрушении водонефтяных эмульсий, стабилизированных частицами механических примесей. Произведена оценка изменения динамических краевых углов и скорости смачивания от времени по линии трехфазного контакта. Разработаны методы и приборы для определения способности ПАВ смачивать углеводородную и неорганическую поверхности. Обнаружено, что анионактивные ПАВ и текстильно-вспомогательные вещества проявляют более высокую смачивающую способность по сравнению с демульгаторами, причем независимо от природы частиц механических примесей.

Keywords: oil, emulsion, surfactant, demulgator, wetting.

Studied a number of surfactants of different classes and types of assignments to determine their applicability as wetting agents in the destruction of oil-water emulsions, stabilized particles of mechanical impurities. An assessment of changes in the dynamic contact angle and the speed of wetting time on contact line. Methods and apparatus for determining the ability of the surfactant to wet hydrocarbon and inorganic surface. It was found that anionic surfactants and textile auxiliaries exhibit higher wettability compared with demulsifiers, regardless of the nature of particles of mechanical impurities.

Явление смачивания известно с момента синтеза и получения соединений, проявляющих поверхностно-активные свойства. За весь период существования науки о поверхностно-активных веществах большой ассортимент химических соединений был вовлечен в те или иные отрасли народного хозяйства в качестве смачивающих агентов. Наиболее распространенными отраслями, где смачиватели нашли незаменимое применение, являются пищевая, масложировая, легкая, текстильная, парфюмерная, металлургическая, химическая и нефтехимическая промышленности. Меньшее распространение смачиватели нашли в нефтедобывающей, нефтяной и нефтеперерабатывающей промышленности. В отечественной и зарубежной литературе имеются лишь некоторые сведения о роли смачивателей в процессах подготовки нефтей, содержащих повышенное количество механических примесей. Проведение фундаментальных исследований в области нефтепромысловой химии по изучению явления смачивания в нефтяных дисперсных системах, а также разработка методологических подходов в исследовании смачивающей способности ПАВ, используемых в качестве компонентов при разработке композиционных демульгаторов, являются весьма актуальным научным направлением.

Состав и строение защитных слоев на эмульгированных каплях воды в нефти значительно связаны с наличием частиц твердой фазы, которые определяют высокую устойчивость водонефтяных эмульсий. Демульгаторы для разрушения нефтяных эмульсий, содержащих механические примеси, должны иметь ряд специфических свойств, наиболее важным из которых является способность адсорбироваться на поверхности минеральных частиц, изменять при этом дифильную структуру поверхности минеральных частиц на монофильную (гидрофобную или гидрофильную). В этом случае будут

нарушаться контакты частиц с водной или углеводородной фазой эмульсии, а частицы, поверхность которых стала монофильной, будут переходить с границы раздела фаз в объем водной или углеводородной среды, способствуя разрушению защитных слоев на поверхности капель эмульгированной воды в нефти. Однако это возможно лишь в том случае, когда демульгатор или один из компонентов композиционной смеси ПАВ-реактивов способны осуществлять процесс отмыwania адсорбционной пленки с развитой поверхности дисперсных частиц [1].

Непосредственное измерение краевого угла при изучении смачивания какой-либо поверхности может быть осуществлено методом, позволяющим фиксировать форму капли. Измерение краевого угла смачивания капли, лежащей на горизонтальной поверхности, является быстрым и достаточно надежным способом определения смачивающей способности ПАВ на различных средах.

В проведенных исследованиях следует отдать немаловажную роль динамике смачивания. С этим связано термодинамическое равновесие трехфазного контакта – твердое тело (подложка) – смачивающая жидкость (раствор ПАВ) – газовая фаза (воздух). Отклонение системы от состояния термодинамического равновесия дает неравновесный краевой угол и смещение линии трехфазного контакта (ЛТК), которые в течение времени могут изменяться.

Изменяющиеся в процессе растекания капли жидкости краевые углы можно назвать динамическими. Их изменение происходит за счет перемещения линии или периметра смачивания. Зависимость динамических краевых углов от времени характеризует скорость растекания жидкости и косвенно дает оценку о скорости смачивания. Однако определение динамики смачивания по краевому углу является затруднительным. Тем более, если время до уста-

новления равновесного краевого угла составляет более 1 минуты, то капля изменяет свою первоначальную форму в связи с процессами растекания и увеличения поверхности испарения [2].

Для того чтобы реально осуществить измерение скорости смачивания, например, углеводородной поверхности раствором ПАВ, в данной работе разработана методика, основанная на определении градиента площади кольца между исходным состоянием формы после нанесения капли и состоянием капли достигшей термодинамического равновесия. С целью исключения воздействия внешних факторов для исследований изготовлена герметизированная система с находящейся в ней подложкой.

Схема измерения также включает нанесение капли раствора ПАВ объемом 7 мкл на смачиваемую углеводородную поверхность и определение динамических диаметров образующихся окружностей капель в течение времени (рис. 1) с помощью микроскопа и последующим расчетом площади кольца $S = \pi(R_2^2 - R_1^2)$ или расстояния $L = R_2 - R_1$ между сферами.

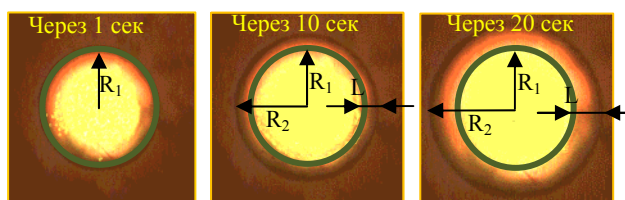


Рис. 1 – Динамика смачивания углеводородной поверхности (вид капли сверху)

Ниже на рис. 2 представлены зависимости изменения скорости растекания капли в течение времени смачивания смолисто-асфальтеновых веществ (САВ). В качестве реагентов исследованы наиболее представительные поверхностно-активные вещества различных классов.

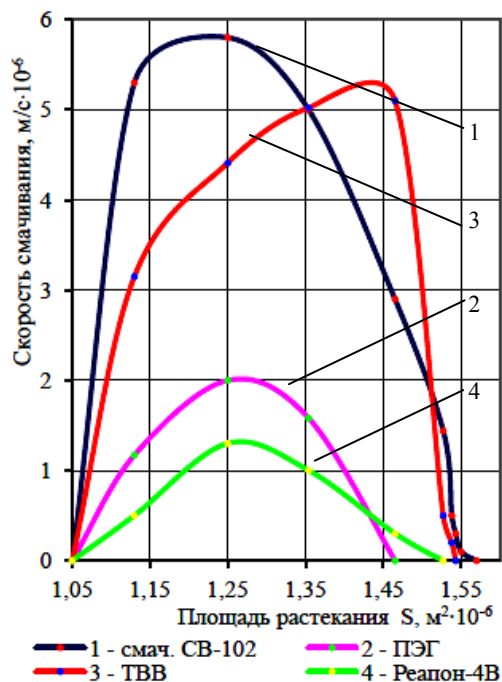


Рис. 2 – Зависимости изменения скорости смачивания поверхности САВ поверхностно-активными веществами

Скорость смачивания поверхности САВ деэмульгатором (Реапон-4В) и полиэтиленгликолем (ПЭГ-4) значительно ниже, чем текстильно-вспомогательным веществом (ТВВ Олеокс-7) и смачивателем (СВ-102). Причем ТВВ и смачиватель образуют большую площадь растекания капли к моменту установления термодинамического равновесного состояния. Немаловажным фактором также является то, что для достижения максимальной площади растекания капли раствора смачивателя затрачивается гораздо меньшее время, о чем свидетельствуют результаты, представленные на рис. 3. А именно, через 40 секунд после нанесения раствора смачивателя на поверхность САВ капля занимает предельную площадь растекания, в то время как капли растворов других ПАВ достигают равновесного состояния только спустя 70÷80 секунд. Обнаружено, что Реапон-4В по скорости смачивания несколько уступает полиэтиленгликолю, но в равновесном состоянии капля раствора деэмульгатора способна все же смачивать большую площадь углеводородной поверхности. Следовательно, можно предположить, что наличие низкомолекулярного и узкого молекулярно-массового распределения ПЭГ (м.м.≈200) в составе Реапона-4В может оказать положительное влияние на улучшение смачивающих свойств деэмульгатора.

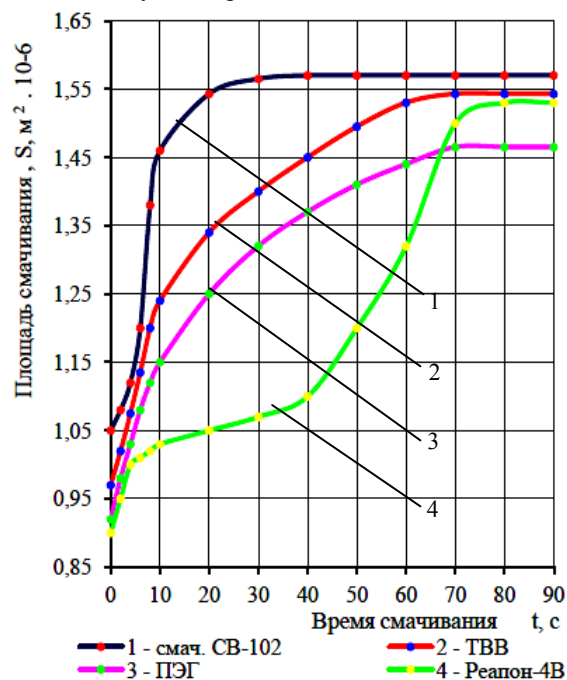


Рис. 3 – Динамика изменения площади растекания капли

Объединив графики, представленные на рис. 2 и 3 можно представить более наглядную зависимость изменения двух параметров, а именно, скорости и площади растекания капли раствора, например смачивателя, от времени (см.рис. 4).

На основании представленных зависимостей можно заключить, что высокая скорость и образуемая большая поверхность смачивания могут обеспечить эффективность протекания процессов, происходящих на границе раздела фаз в нефтяных дисперсных эмульсионных системах. Следовательно,

но, разрушение адсорбционной пленки на дисперсных частицах и бронирующего слоя на эмульгированных глобулах воды в нефтяной эмульсии, стабилизированной механическими примесями, может быть интенсифицировано при использовании ПАВ-реагентов, обладающих действием смачивающей направленности.

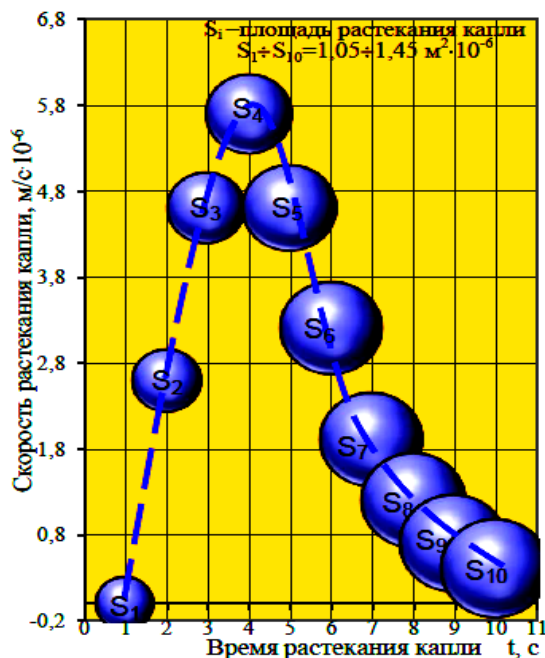


Рис. 4 – Динамика скорости растекания капли раствора смачивателя

Результаты измерения краевого угла смачивания (по профилю капли) углеводородной поверхности растворами ПАВ показали, что данным способом не представляется возможность оценить процесс смачивания частиц твердых тел, на которых адсорбирована углеводородная фаза, т.к. метод практически не чувствителен к природе и толщине подложки.

При исследовании процесса разрушения водонефтяных эмульсий, стабилизированных механическими примесями, необходимость оценки смачивания порошков и пористых тел очевидна. В этой связи подробно рассмотрены и изучены методы определения смачивания слоя порошка путем замера величин, связанных с этим процессом. Такими величинами являются: скорость и время смачивания; высота подъема или путь, пройденный раствором ПАВ в слое порошка. На основании данных этих величин по существующим эмпирическим формулам и комбинированным уравнениям выражается краевой угол смачивания частиц твердых или пористых тел. В этом случае могут быть использованы порошки как ненасыщенные, так и насыщенные углеводородной фазой, например, смолисто-асфальтовыми веществами.

В данной работе рассмотрен метод, основанный на определении смачивания по высоте подъема жидкости в слое порошка, обработанного САВ угленосной нефти Ромашкинского месторождения.

Испытуемый порошок (частицы механических примесей) помещается в вертикальную трубку

заданного внутреннего диаметра и замеряется высота подъема раствора ПАВ в сосуде. Жидкость, смачивающая частицы твердых тел, под действием капиллярных сил поднимается по капиллярным порам вверх.

Краевой угол смачивания порошка определяется по эмпирической формуле (1), зная высоту капиллярного поднятия жидкости:

$$\cos \theta = \frac{H \rho d_{cp} m^{2,3}}{700 \sigma}, \quad (1)$$

где H – высота капиллярного поднятия, м; ρ – удельный вес жидкости, кг/м³; d_{cp} – средний диаметр дисперсных частиц порошка, м; m – пористость порошка в вертикальной трубке, %; σ – поверхностное натяжение жидкости на границе с воздухом, н/м.

Исследования проводятся в следующем порядке.

В градуированную делениями стеклянную трубку помещается порошок. Нижняя часть трубки перфорирована отверстиями, диаметр которых не превышает размеры частиц твердой фазы. Содержимое трубки уплотняется с помощью лабораторного стержневого пресса с силой тяжести 20 н ≈ 2 кгс, что позволяет обеспечить пористость порошка не более 10%. Стеклянная трубка длиной 0,1 м и внутренним диаметром 0,005 м помещается в емкость с раствором ПАВ заданной концентрации при комнатной температуре (≈20°C). Через определенные промежутки времени производится замер высоты подъема жидкости по трубке с последующим расчетом краевого угла смачивания.

В ходе исследований определено смачивание порошков различной природы (глина, кварцевый песок, FeS, Fe₂O₃) с размером частиц 0,01-0,05 мкм, обработанных смолисто-асфальтовыми веществами угленосной нефти Ромашкинского месторождения. Подобрана оптимальная концентрация САВ (2% мас.) при насыщении частиц твердой фазы, обеспечивающая хорошую сыпучесть порошка и полноту адсорбции углеводородных компонентов на всей его развитой поверхности.

Результаты смачивания дисперсных частиц позволили выявить общую тенденцию изменения смачивающей способности исследуемых ПАВ независимо от природы частиц твердой фазы. Так смачиватель и ТВВ хорошо смачивают оголенные гидрофильные участки поверхности частиц твердой фазы, но при этом способность смачивать частицы, имеющие на своей развитой поверхности гидрофобную адсорбционную пленку из САВ, несколько снижается (приблизительно в 2 раза). По эффективности смачивания гидрофильных участков частицы твердой фазы можно расположить в порядке уменьшения: кварцевый песок > глина > FeS > Fe₂O₃; по эффективности смачивания гидрофобных участков: кварцевый песок > глина > Fe₂O₃ > FeS. В том же порядке изменяются зависимости достижения равновесного смачивания в течение времени протекания процесса, т.е. когда прекращается действие капиллярных сил по высоте подъема раствора ПАВ в вертикальной трубке.

Таким образом, данный метод позволяет сделать достаточно корректную оценку относительной смачивающей способности ряда поверхностно-активных веществ в зависимости от природы частиц твердой фазы и, при необходимости, от состава адсорбционной пленки на их поверхности. Рассчитанные краевые углы приведены в табл. 1.

Таблица 1 – Краевые углы при смачивании дисперсных частиц САВ на Fe_2O_3

ПАВ	Поверхн. натяжение $\sigma_{ж/г}$, Н/м	Равновесные краевые углы смачивания (θ°)	
		Гидрофильная поверхность частиц	Гидрофобная поверхность частиц
СВ-102	29,59	46°77	60°62
Олеокс-7	31,04	48°25	63°15
Реапон-4В	32,75	54°58	88°54

Обобщая результаты смачивания дисперсных частиц методом определения высоты подъема раствора ПАВ в слое порошка, следует отметить достаточно высокую воспроизводимость получаемых величин. Однако недостатком данного метода является отсутствие в расчетах краевого угла такой важной величины, как скорость смачивания слоя порошка. Кроме того, несмотря на простоту аппаратного оформления, метод требует длительного времени (не менее 3 часов) проведения измерения высоты смачиваемого слоя порошка в трубке, где участвуют только капиллярные явления. Эти недостатки могут быть исключены при определении процесса смачивания следующим, предлагаемым в данной работе, методом по схеме рис. 5.

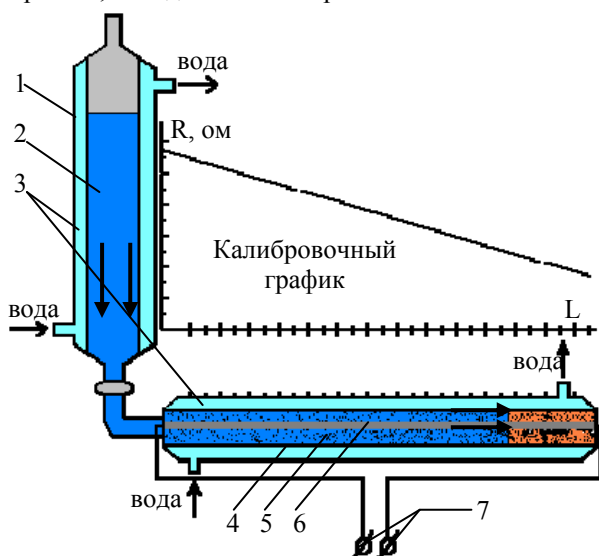


Рис. 5 – Прибор для определения смачивания по скорости движения фронта жидкости в горизонтальной трубке: 1 - термостатированная емкость для раствора ПАВ; 2 - раствор ПАВ; 3- водяная рубашка; 4 - горизонтальная трубка; 5 – порошок с САВ; 6 - провод с ограниченной электропроводимостью; 7 - клеммы для определения электросопротивления

Метод определения смачивания слоя порошка основан на замере скорости движения фронта жидкости (раствора ПАВ) в трубке, заполненной испытуемым порошком, довольно прост и не учитывает пористость системы, а также давление расходуемое на смачивание частиц твердой фазы и преодоление гидравлического сопротивления. В данном случае раствор ПАВ движется в горизонтальном направлении.

Принципиальная разница метода определения смачивания слоя порошка по высоте подъема жидкости с методом определения скорости движения фронта жидкости в горизонтальной трубке заключается в том, что в последнем определяется время движения раствора ПАВ. Поэтому подготовка прибора к работе включает такую же последовательность операций, что и в предыдущем методе.

Процесс смачивания также осуществляется в слое порошка - частиц твердой фазы, обработанных смолисто-асфальтовыми веществами. Расчет скорости смачивания (v) основывается на замере времени прохождения раствора ПАВ через слой порошка в трубке длиной 0,2 м и внутренним диаметром 0,005 м. Краевые углы смачивания рассчитываются по формуле (2), где учитывается средний радиус порового пространства ($7 \cdot 10^{-5}$ м), определенный с помощью микроскопа. Эти величины в проведенных исследованиях определены при различных температурах ($20 \div 60^\circ\text{C}$), путем термостатирования измерительной системы. Зная время движения и путь, пройденный жидкостью в слое порошка, краевой угол смачивания определяется по формуле:

$$\cos \theta = \frac{2h^2\gamma}{\tau R \sigma_{ж/г}}, \quad (2)$$

где h - путь, пройденный жидкостью в слое порошка, м; γ - вязкость жидкости, $\text{н} \cdot \text{м}^2/\text{с}$; τ - время движения жидкости в слое порошка, с; R - радиус порового пространства, м; σ - поверхностное натяжение жидкости на границе с воздухом, $\text{н}/\text{м}$.

Преимуществом данного метода является точность замера движения фронта жидкости в горизонтальной трубке. Точность определения смачиваемого слоя порошка обеспечивается измерением сопротивления проволочного металлического материала (сплав вольфрама), установленного в центре горизонтальной трубки и по всей ее длине, с ограниченной электропроводимостью. Вместе с тем, в предлагаемом методе определяются неравновесные краевые углы и избирательное смачивание. Однако это не снижает значимости получаемой информации об относительном смачивающем действии ряда испытуемых ПАВ (табл. 2) в неизменных и при равных прочих условиях проведения эксперимента. Результаты позволили установить, что с увеличением температуры от 20 до 60°C скорость смачивания дисперсных частиц глины деэмульгаторами существенно снижается, а краевые углы увеличиваются. Следовательно, неионогенные ПАВ более эффективно смачивают частицы твердой фазы при пониженных температурах, в то время как их деэмульгирующая способность, общеизвестно, возрастает с повышением температуры. По всей видимости, ус-

тановленное проведенными исследованиями отсутствие четкой закономерности между смачивающей способностью и деэмульгирующей эффективности от температуры серьезнейшим образом сказывается на низкой эффективности действия ряда широко

распространенных промышленных деэмульгаторов при разрушении эмульсионных систем, стабилизированных повышенным количеством механических примесей.

Таблица 2 – Результаты измерения краевых углов и скорости смачивания поверхности САВ дисперсных частиц глины 1%-ными растворами ПАВ

Поверхностно-активное вещество	Краевые углы смачивания (θ°), при температуре ($^\circ\text{C}$)			Скорость смачивания ($\text{м/с}\cdot 10^{-5}$), при температуре ($^\circ\text{C}$)		
	20	40	60	20	40	60
<u>Деэмульгаторы:</u>						
Дипроксамин-157	74°15'	84°55'	86°15'	19,9	6,5	4,8
Реапон-4В	68°55'	83°54'	85°29'	24,7	7,3	5,4
Проксанол-303	76°39'	80°57'	83°46'	18,5	12,5	8,6
Проксанол-305	75°46'	79°12'	81°19'	19,5	15,0	12,1
Проксанол-353	74°4'	77°2'	79°12'	19,8	16,2	13,5
Проксанол-355	81°42'	84°12'	86°25'	9,7	6,8	4,2
Дисолван 4411	68°3'	76°46'	82°43'	25,3	16,8	9,3
<u>Смачиватели:</u>						
СВ-101	88°29'	76°39'	27°30'	1,9	17,0	63,0
СВ-102	82°16'	74°13'	23°48'	7,8	18,1	69,4
СВ-104П	84°3'	76°16'	39°7'	7,3	16,7	54,6
СВ-105-12	86°50'	79°41'	54°55'	4,6	14,9	47,8
СВ-133	89°31'	71°44'	68°2'	0,6	22,7	27,1
СВ-1129	83°58'	72°17'	56°7'	6,8	23,7	43,4
СВ-1147	86°45'	77°20'	60°5'	2,0	14,2	32,3
СВ-1226	86°6'	77°31'	58°23'	5,2	15,2	36,9
<u>Моющие агенты:</u>						
Сульфонол	85°2'	79°92'	64°15'	4,8	12,6	31,3
МЛ-72	76°57'	71°13'	61°11'	16,5	22,3	32,0
МЛ-80	74°32'	82°40'	59°7'	18,9	26,5	34,2
СМС «Лотос»	91°33'	75°35'	70°56'	0,4	17,2	23,5
<u>ТВВ:</u>						
Синтанол ЭС-3	86°41'	71°72'	65°71'	2,7	11,1	18,9
Синтанол АЛМ-10	86°97'	70°53'	63°15'	3,0	13,2	22,1
ОС-20	86°10'	78°67'	66°1'	2,2	8,0	17,6
Оксанол ЦС-100	87°25'	79°34'	67°93'	1,8	6,2	14,3
Стеарокс-6	84°21'	72°20'	60°72'	5,4	20,1	26,3
Стеарокс СП-9	83°96'	70°5'	59°2'	7,2	23,1	29,5
Лауроокс-9	83°14'	66°15'	58°34'	7,6	30,2	33,0
Олеокс-5	72°66'	62°3'	51°24'	9,5	39,7	42,2
Олеокс-7	71°12'	59°76'	50°85'	9,7	41,0	44,8

Смачивающая способность ПАВ - смачивателей, моющих и текстильно-вспомогательных веществ возрастает прямопропорционально повышению температуры. Причем изменение скорости смачивания и краевых углов от температуры в отношении смачивателей носит явно нелинейный характер. Так, эффективность действия смачивателей значительно увеличивается при повышении температуры до 60 $^\circ\text{C}$. Дальнейшее повышение температуры практически не влияет на изменение смачивающей способности этих ПАВ (результаты исследований не представлены, т.к. измерения скорости и краевых углов смачивания при температурах 70 и 80 $^\circ\text{C}$ проведены выборочно для СВ-101 и СВ-102).

Обобщая результаты смачивания слоя порошка из дисперсных частиц в горизонтальной трубке, следует отметить, что наиболее эффективными ПАВ среди всех испытанных реагентов являются смачиватели. Эта тенденция вполне согласует-

ся с результатами смачивания капель раствора ПАВ углеводородной поверхности по краевому углу ЛТК, а также с исследованиями динамики растекания капли на подложке и капиллярных явлений в вертикальной трубке, заполненной частицами механических примесей.

Таким образом, в данной статье приведены и представлены результаты проведенных исследований по изучению явления смачивания в нефтяных дисперсных системах, имеющих место непосредственно в промысловой подготовке нефти. Разработаны приборы и предложены методики оценки смачивающей способности ПАВ-деэмульгаторов, в которых реально отражаются основные процессы, протекающие на границе раздела фаз в присутствии природных стабилизаторов – дисперсных частиц водонефтяных эмульсий. Установлены закономерности изменения смачивающей способности и скорости смачивания углеводородных и неуглеводо-

родных поверхностей от структуры, состава и свойств ряда ПАВ различных классов и назначений. Показана особенность процесса смачивания высокомолекулярных углеводородных компонентов нефти (САВ), а также дисперсных частиц в зависимости от природы неорганической твердой основы. Полученные сведения о смачивающем действии ПАВ открывают новые возможности в разработке не только индивидуальных соединений для подготовки высоковязких нефтей с повышенным содержанием механических примесей, но и композиционных де-

эмульгирующих составов на основе существующих доступных промышленных реагентов.

Литература

1. Р.Х. Фассахов, И.Н. Дияров, Р.Ф. Хамидуллин, *Нефтяное хозяйство*, Оценка моющего действия и смачивающей способности ПАВ, 12, 64-67, (1996).
2. Р.Ф. Хамидуллин, Р.М. Фатхутдинова, И.К. Киямов, М.Р. Хамиди, Л.И. Киямова, *Химия и технология топлив и масел*, Смачивающее и моющее действие ПАВ в процессе разрушения водонефтяных эмульсий, 4, 23-30, (2013)

© **Р. Ф. Хамидуллин** - проф. каф. общей химической технологии КНИТУ, xamidi@mail.ru; **Р. Х. Мингазов** - проф., зав. каф. теории и методики обучения физике и информатике КП(Ф)У; **И. К. Киямов** - проф. каф. экономики АГНИ; **Ф. Ф. Хамидулина** - асп. каф. ХТПНГ КНИТУ; **Р. М. Фатхутдинова** - асп. каф. ХТПНГ КНИТУ; **Э. Х. Харлампиди** - магистрант каф. общей химической технологии КНИТУ.

