

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОСВЯЗИ АДСОРБЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК И ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ В ОБРАТНЫХ ЭМУЛЬСИЯХ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ТЕРМОЛИЗНЫМ ДЕФЕКАТОМ

Г. И. Тарасова, О. Н. Шевага, В. В. Тарасов

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, Белгород
Поступила в редакцию 02.06.15

Аннотация. Исследованы изотермы межфазного натяжения вода - соляровое масло -термолизный дефекат (TD_{600}) и показана зависимость гиббсовской адсорбции на межфазной границе вода – соляровое масло от концентрации твердого эмульгатора TD_{600} .

Ключевые слова: обратные эмульсии, межфазное натяжение, адсорбция, твердый эмульгатор TD_{600}

Abstract. Studied isotherms interfacial tension of water-diesel oil-thermality defecation (TD_{600}) and the dependence of the Gibbs adsorption interphase water-diesel oil from the solid concentration of the emulsifier TD_{600} . As a new emulsifier-stabilizer inverse emulsions are encouraged to use thermality defecate TD_{600} obtained due to thermal modification at a temperature of 600 °C large waste of sugar industry - defecation. The calculated parameters of the adsorption layers TD_{600} interfacial boundary water-oil.

Keywords: inverse emulsion, interfacial tension, adsorption, solid emulsifier TD_{600}

Вопросы получения, стабилизации и регулирования физико-химических свойств дисперсных систем, в частности обратных (гидрофобных) эмульсий, относятся к числу наиболее актуальных проблем.

Гидрофобные эмульсии (вода/масло) представляют собой сложные гетерогенные системы, предназначенные для бурения глубоких разведочных скважин в сложных геологических условиях, а также для эффективного вскрытия нефтяных и газовых пластов.

Одним из перспективных направлений стабилизации обратных эмульсий является использование твердых эмульгаторов – создание так называемых «бронированных» эмульсий. Однако, ассортимент применяемых твердых эмульгаторов небольшой и сырье, используемое для их получения, дорогостоящее. Поэтому использование гидрофобного твердого эмульгатора на основе дешевого доступного сырья, полученного из крупнотоннажных отходов промышленности, и соз-

дание стабильных обратных эмульсий является актуальной задачей.

Актуальность поставленной задачи определяется также необходимостью комплексного использования кальцийкарбонатсодержащего (ККСО) отхода сахарной промышленности – дефеката, а также непрерывно расширяющимися потребностями отечественной нефтяной и газовой промышленности в стабильных обратных эмульсиях для эффективного вскрытия нефтяных и газовых пластов, и тиксотропных жидкостей в строительстве опускных сооружений в «тиксотропных рубашках» и т. п.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

На границе между двумя несмешивающимися жидкостями возникает пограничная зона, которая обладает некоторой поверхностной энергией, зависящей от состава жидких фаз. При внесении третьего компонента – эмульгатора, происходит образование межфазной поверхностной пленки, отделяющей дисперсную фазу от дисперсионной среды. Основная функция, которой, понижение

избыточной поверхностной энергии, или поверхностного натяжения σ .

Еще в 1898г. Ф.Д. Доннан указал, что устойчивость эмульсий должна зависеть от величины поверхностного натяжения. Низкое поверхностное натяжение является очень важным фактором в образовании устойчивых к коалесценции эмульсий, но не единственным. К явлениям, происходящим вследствие стремления к самопроизвольному снижению поверхностного натяжения, относится адсорбция, представляющая собой процесс самопроизвольного перераспределения компонентов системы между поверхностным слоем и объемной фазой. Взаимосвязь между поверхностным натяжением и адсорбцией дана в фундаментальном адсорбционном уравнении Гиббса:

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial c} \right) \quad (1)$$

Величина производной $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial c} \right)$ отражает влияние природы вещества на адсорбцию и определяет знак гиббсовской адсорбции. При условии, что $c \rightarrow 0$, получим величину поверхностной активности a по П.А. Ребиндеру [1], равную:

$$a = -\left(\frac{\partial \sigma}{\partial c} \right)_{c \rightarrow 0} = RT(\Gamma/c)_{c \rightarrow 0} \quad (2)$$

Физический смысл поверхностной активности состоит в том, что она представляет силу, которая удерживает вещество-стабилизатор на поверхности и рассчитанную на единицу гиббсовской адсорбции. Величину a можно определить графически как отрицательный тангенс угла наклона касательной, проведенной к кривой $\sigma = f(c)$ в точке пересечения её с осью ординат.

В работах [2] показано влияние твердых стабилизаторов на основе частиц кремнезема разных модификаций на понижение межфазного поверхностного натяжения на свойства пен и эмульсий, стабилизированных данными эмульгаторами. Было найдено, что адсорбция твердых частиц приводит к существенному снижению межфазного натяжения вода/масло и относительно малому снижению поверхностного натяжения вода/воздух [2].

Следует отметить, что применяемые в настоящее время эмульгаторы, такие как асфальтен-асфальтены, различные битумы, УЦР, линго-сульфонаты, гидрофобные глины, гидрофобный мел, в условиях высоких температур и минерализации претерпевают химические изменения и частично или полностью теряют стабилизирующие свойства. Это ведёт к потере стабильности эмульсий,

обращению фаз, выпадению в осадок твердой фазы и отложению её в микропорах и трещинах пласта, что отрицательно сказывается на естественной проницаемости коллекторов нефти и газа и, следовательно, на состоянии буровых работ в целом, особенно при вскрытии нефтяных пластов.

В качестве нового эмульгатора-стабилизатора обратных эмульсий предлагается использовать термолизный дефекат ТД₆₀₀, полученный в результате термической модификации при температуре 600 °С крупно-тоннажного отхода сахарной промышленности – дефеката. Он представляет собой тонкодисперсный порошок черного цвета, основа CaCO₃ с поверхностным слоем углерода-сажи [3]. Состав, свойства и применение его широко представлены в работах сотрудников кафедры промышленной экологии БГТУ им. В.Г. Шухова [4-6].

Целью данной работы является исследование взаимосвязи адсорбционных характеристик и поверхностного натяжения обратных эмульсий, стабилизированных термолизным дефекатом ТД₆₀₀.

Таким образом, можно решить две важные задачи: создание стабильных обратных эмульсий и утилизация производственного отхода.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для приготовления эмульсий использовали доступные материалы, выпускаемые отечественной промышленностью. В качестве дисперсионной среды применяли соляровое масло марки «МС», имеющее плотность 875 кг/м³, вязкость 35.6·10⁻³ Па·с и температуры вспышки не менее 74°С. В качестве дисперсной фазы использовали дистиллированную воду с показателем преломления 1.333 и удельной электропроводностью, равной 1.2·10⁻¹⁰ См·м⁻¹, а также воду, минерализованную различными солями Na₂CO₃, NaCl, KCl, CaCl₂.

В качестве стабилизатора и эмульгатора применяли термолизный дефекат ТД₆₀₀, который получали из ККСО путем термолиза при температуре 600 °С в электрической печи марки СНОЛ. Гидрофобные эмульсии в лаборатории получали диспергированием бидистиллированной или технической воды в соляровом масле, дизтопливе, нефти в гомогенизаторе марки Т-302 с лопастной мешалкой в стальном стакане емкостью 250 см³. Оптимальная скорость перемешивания и время были установлены исследованием зависимости размера капель d_{cp} дисперсной фазы эмульсии от скорости вращения мешалки и d_{cp} от времени перемешивания. Таким образом, был выбран опти-

мальный режим приготовления концентрированных эмульсий: время перемешивания – 30 мин; скорость вращения мешалки – 3000 мин⁻¹.

Межфазное натяжение в системе вода/масло (соляровое) измеряли методом объема-веса капли на сталогмометре с градуировкой по известной методике [7]. Метод основан на взаимосвязи межфазного натяжения и массы капель, отрывающихся под действием гравитации. Используя уравнение Тэйта, определяли σ :

$$mg = 2\pi r\sigma = V(\rho_1 - \rho_2) \cdot g \quad (3)$$

где m – масса капли, g – ускорение свободного падения, r – радиус капилляра, V – объем капли, ρ_1 и ρ_2 – плотности контактирующих фаз.

Время формирования капли до отрыва составляло не менее 5 минут. Ячейка взвешивается на аналитических весах до и после отрыва капли. По разности измерений находили массу капли и рассчитывали межфазное натяжение:

$$\sigma = \frac{V(\rho_1 - \rho_2) \cdot g}{2\pi r} \quad (4)$$

Межфазный адсорбционный слой $TД_{600}$ на поверхности раздела фаз формировали в кварцевой кювете по методике [2].

Обсуждение результатов

Зная зависимость поверхностного натяжения раствора от концентрации вещества по уравнению (1) можно рассчитать изотерму адсорбции этого компонента. В нескольких точках кривой $\sigma = f(c)$ проводили касательные и определяли тангенсы угла наклона их по отношению к оси абсцисс, которые соответствуют значениям производных $d\sigma/dc$ в данных точках. Зная эти производные, по уравнению (1) можно рассчитать величины Γ , что позволяет построить изотерму адсорбции $\Gamma = f(c)$. По уравнению 2 определяли величину поверхностной активности a . Результаты измерений и расчетов представлены на рисунках 1, 2 и в таблице 1.

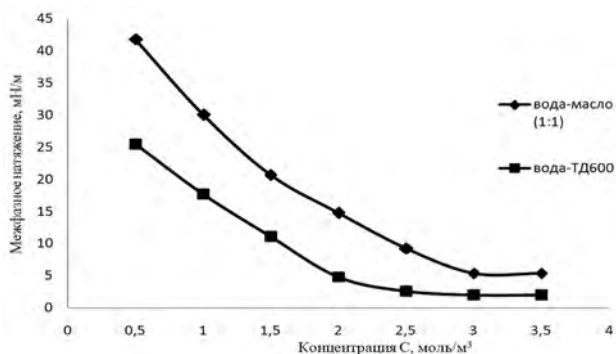


Рис. 1. Изотерма межфазного натяжения вода – соляровое масло с $TД_{600}$

Анализируя данные рис. 1 можно сделать вывод, что адсорбция твердых частиц $TД_{600}$ приводит к существенному снижению поверхностного натяжения вода – масло. При концентрации $TД_{600}$ 3.0 моль/м³ от объема эмульсии, наблюдается насыщение межфазного слоя, поверхностное натяжение практически не изменяется и величина гиббсовской адсорбции (рис. 2) выходит на плато, что свидетельствует о достижении устойчивости системы. Стоит отметить, что при повышении концентрации твердого эмульгатора адсорбция увеличивается, что, очевидно, связано с образованием последующих адсорбционных слоев. Значение величины максимальной адсорбции позволяет определить параметры адсорбционных слоев на межфазной границе: площадь, занимаемую одной молекулой ($S_0 = 1/(N \cdot \Gamma_{\infty})$) и толщину адсорбционного слоя ($\delta = \Gamma_{\infty} \cdot M/\rho$), где M – молярная масса $TД_{600}$, равная 100.2 кг/моль, ρ – плотность $TД_{600}$ – 2530 кг/м³.

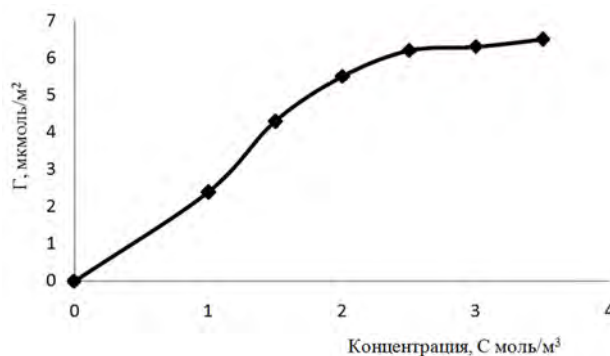


Рис. 2. Изотерма гиббсовской адсорбции на межфазной границе вода-соляровое масло с $TД_{600}$

Рассчитанные параметры адсорбционных слоев сведены в таблицу 1.

Таблица 1

Значение параметров адсорбционных слоев $TД_{600}$ на межфазной границе вода – масло

Стабилизатор	a , мДжм/моль	Γ_{∞} , мкмоль/м²	S_0 , нм²	δ , мкм
$TД_{600}$	5.2	6.3	2.6	2.5

a – поверхностная активность

Анализ данных представленных в таблице, свидетельствует о том, что на межфазной границе вода – соляровое масло происходит образование адсорбционного слоя, толщиной 2.5мкм. Если учесть, что средний диаметр частиц $TД_{600}$ равен 1 мкм, то сопоставление этих данных говорит о том, что капля воды окружена оболочками, состоящими из 1 – 2 слоев $TД_{600}$.

Полученные данные хорошо коррелируют с данными по устойчивости, реологическим и элект-

трическим свойствам эмульсий, представленных в ранее опубликованных работах [4-6], а также с микроскопическими исследованиями, представленными на рис. 3.

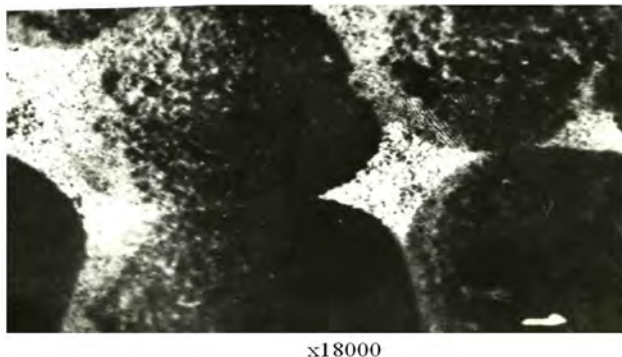


Рис. 3. Микрофотография эмульсии ($\Phi=0.5$), стабилизированной ТД₆₀₀ ($C = 3.0$ моль/м³)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучена взаимосвязь адсорбционных характеристик и поверхностного натяжения в обратных эмульсиях, стабилизированных термолизным дефекатом (ТД₆₀₀). Рассчитаны параметры адсорбционных слоев ТД₆₀₀ на межфазной границе вода – масло.

Исходя из полученных данных, можно сделать вывод о том, что термолизный дефекат является эффективным эмульгатором-стабилизатором обратных эмульсий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ребиндер П.А. Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика: избранные труды / П.А. Ребиндер. — Москва: Наука, 1979. — 382 с.

Белгородский государственный технологический университет им.В.Г. Шухова
Тарасова Г. И., д.т.н., профессор
E-mail: taga307@yandex.ru .

Шевага О. Н., аспирант
E-mail: lesia-90@mail.ru

Тарасов В. В., аспирант

2. Вилкова Н.Г. Влияние понижения межфазного натяжения на свойства пен и эмульсий, стабилизированных твердыми частицами / Н.Г. Вилкова, А.В. Нуштаева // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Естественные науки. — 2013. — Т. 1, № 1. — С. 127–134.

3. Тарасова Г.И. Использование термолизного дефеката ТД₆₀₀ в качестве пигмента-наполнителя в резиновых смесях / Г.И. Тарасова // Безопасность жизнедеятельности. — 2013. — Т. 152, № 8. — С. 27-31.

4. Тарасова Г.И. Использование термолизного дефеката для стабилизации обратных эмульсий / Г.И. Тарасова, О.Н. Шевага, В.В. Тарасов // Материалы IX Международной научно-практической конференции «Экологическая безопасность: проблемы и пути решения». — АР Крым, Алушта, 2013. — Т. II. — С. 45-46.

5. Тарасова Г.И. Исследование реологических свойств обратных эмульсий, стабилизированных ТД₆₀₀ / Г.И. Тарасова, О.Н. Шевага, В. В. Тарасов // Материалы V Международной научно-практической конференции: «Экология: образование, наука, промышленность и здоровье». — Белгород, 14-16 ноября 2013. — С.192-195.

6. Тарасова Г.И. Исследование электрических свойств обратных эмульсий, стабилизированных термолизным дефекатом / Г.И. Тарасова, О.Н. Шевага, В. В. Тарасов // Материалы IX Международной научно-практической конференции при участии молодых ученых: «Эколого-правовые и экономические аспекты экологической безопасности регионов». — Харьков, ХНАДУ, 29-31 октября 2014. — С.132-136.

7. Айвазов Б.В. Практикум по химии поверхностных явлений и адсорбции / Б.В. Айвазов. — Москва: Высшая Школа, 1973. — 205 с.

Belgorod State technological University of V.G. Shukhov
Tarasova G. I., Dr.Sci (Techn.), professor
E-mail: taga307@yandex.ru

Shevaga O. N., post-graduate student
E-mail: lesia-90@mail.ru

Tarasov V. V., post-graduate student