

УДК 537.312.7:541.182.43.661.185

ВЛИЯНИЕ АНИОННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ ПРОВОДИМОСТЬ ОБРАТНОЙ ЭМУЛЬСИИ В ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ГИДРОФОБНОМ КАПИЛЛЯРЕ

© 2007 г. А. А. Юнусов*, Н. Н. Хафизов**

*Закрытое акционерное общество “Нефтяное оборудование и технологии” (ЗАО “Нефттех”) 420095 Казань, а/я 96

**Казанский государственный технологический университет 420015 Казань, ул. К. Маркса, 68

Поступила в редакцию 20.10.2006 г.

Экспериментально исследовано влияние анионных поверхностно-активных веществ на электрическую проводимость обратной водонефтяной эмульсии, движущейся в ламинарном режиме в диэлектрическом гидрофобном капилляре, в диапазоне напряженностей от 4 до 10 кВ/см переменного электрического поля частотой 50 Гц. Анализируются зависимости электрической проводимости от концентрации водной фазы эмульсии, напряженности электрического поля и концентрации поверхностно-активных веществ в дисперсной фазе.

Ранее в работе [1] кратко сообщалось об экспериментальном обнаружении эффекта резкого понижения электрической проводимости обратной эмульсии в сильном электрическом поле в присутствии в ее водной фазе анионного ПАВ (АПАВ). Помимо научного, эффект представляет и практический интерес с точки зрения его использования для управления электрическими свойствами эмульсий при воздействии на них электрическим полем, в частности, в процессе электродеэмульсации нефти [2].

В данной работе описываются результаты обширной серии экспериментов, поставленных с целью более детального изучения влияния концентрации АПАВ и напряженности электрического поля на электрическую проводимость обратной водонефтяной эмульсии в потоке.

Методика эксперимента была подробно описана в [1]. Уточним, что в качестве АПАВ использовали только алкилбензолсульфонаты натрия на основе n -парафинов формулы $C_nH_{2n+1}C_6H_4SO_3Na$ ($n = 10-13$), а измерения проводили при 295 К. Выбранный режим механического приготовления искусственной водонефтяной эмульсии обеспечивает одинаковую исходную дисперсность: средний диаметр капель водной фазы во всех экспериментах составлял ≈ 10 мкм.

Следует отметить, что измерение электрической проводимости обратных эмульсий в сильных электрических полях сопряжено с серьезными трудностями, обусловленными, главным образом, формированием непрерывных проводящих структур из капель дисперсной фазы – так называемых цепочек, в корне искажающих результа-

ты измерений. В обычных условиях этот процесс является неконтролируемым. С целью исключения влияния указанного фактора измерения проводили с использованием специальной проточной ячейки (рис. 1), в которой между высоковольтными электродами 1 и 2 располагается гидрофобный капилляр 3 (фторопласт) с внутренним диаметром 1.5 мм. Исследуемую эмульсию прокачивали через измерительную ячейку; скорость потока в капилляре поддерживали постоянной (0.25 м/с), что соответствует ламинарному режиму течения.

Ранее было экспериментально установлено [3], что в эмульсии, движущейся в таком капилляре, не формируются непрерывные цепочки при концентрации дисперсной фазы до 9–10 об. %, а происходит интенсивная коалесценция капель воды. Гидрофобность капилляра предотвращает образование на его стенках проводящей пленки воды, наличие которой может исказить результаты измерений.

Анализ полученных результатов показывает, что при прочих равных условиях степень и характер влияния АПАВ на электрическую проводимость эмульсии сильно зависят от концентрации дисперсной водной фазы. Так, при концентрации водной фазы 3 об. % пределы изменения электрической проводимости G эмульсии в изученном диапазоне концентраций АПАВ (в водной фазе) по сравнению с электрической проводимостью G_0 эмульсии в отсутствии АПАВ не превышают 35 и 63% в сторону увеличения и уменьшения соответственно (рис. 2а). При концентрации водной фазы 10 об. % в том же диапазоне концентраций АПАВ

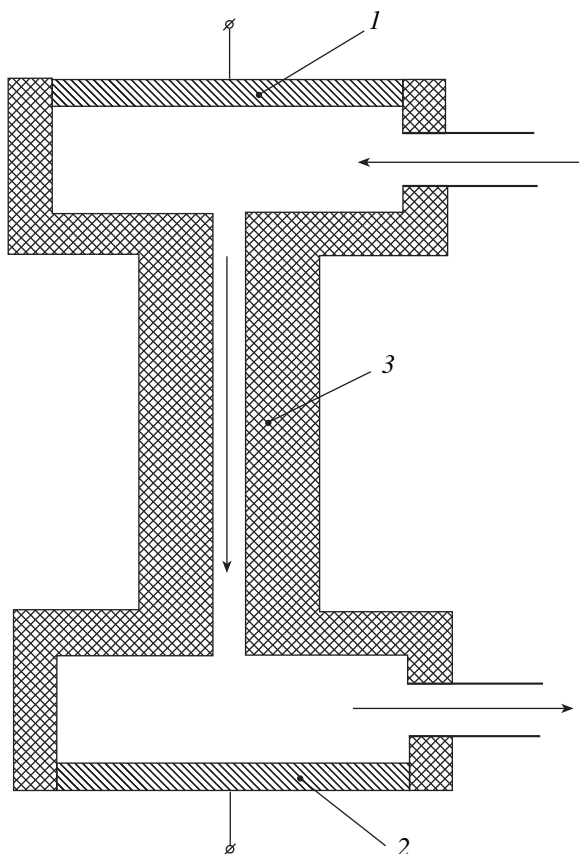


Рис. 1. Схема проточной ячейки. 1, 2 – высоковольтные электроды, 3 – диэлектрический гидрофобный капилляр.

электрическая проводимость эмульсии во внешнем электрическом поле напряженностью $E_0 = 4$ кВ/см изменяется уже в 40 раз, в полях же более высокой напряженности наблюдается еще более быстрый рост G , приводящий к электрическому пробую эмульсии (рис. 2в). Наиболее сильное и специфическое изменение электрической проводимости эмульсии в зависимости от концентрации АПАВ в ее водной фазе наблюдается при концентрации последней 5% (рис. 2б). В этом случае G падает в 180 раз.

С концентрацией водной фазы сильно изменяется и характер зависимости G от концентрации АПАВ, C_n . При концентрации водной фазы 10% эта зависимость наиболее проста: с ростом концентрации АПАВ электрическая проводимость монотонно увеличивается с возрастающей скоростью. При меньших концентрациях дисперсной фазы зависимости $G = f(C_n)$ носят более сложный биэкстремальный характер. Сравнение кривых на рис. 2 позволяет проследить эволюцию характера зависимости электрической проводимости

эмульсии от концентрации АПАВ по мере увеличения концентрации дисперсной водной фазы.

На наш взгляд наибольший интерес представляет поведение электрической проводимости при концентрациях водной фазы 5% и близких к ней, поскольку именно в этой области величина G весьма сильно зависит от концентрации АПАВ. Из рис. 2б видно, что электрическая проводимость эмульсии резко уменьшается, когда концентрация АПАВ в дисперсной фазе увеличивается от 0.5 до 1%. Кратность понижения G по сравнению с электрической проводимостью эмульсии в отсутствии АПАВ зависит при прочих равных условиях от напряженности внешнего электрического поля и изменяется от 66 при $E_0 = 4$ кВ/см до 180 при $E_0 = 10$ кВ/см. Показательным является следующее обстоятельство: при достаточно высоких напряженностях электрического поля электрическая проводимость 5%-ной эмульсии с концентрацией АПАВ 1% совпадает в пределах погрешности измерений ($\pm 1.5\%$) с электрической проводимостью безводной нефти в тех же условиях.

Обратимся к теории Вагнера для разбавленных дисперсных систем [4]. Согласно теории, когда удельная электрическая проводимость дисперсной фазы χ_B много больше удельной электрической проводимости дисперсионной среды χ_H , выполняется уравнение

$$\chi = \chi_H \frac{1 + 2\Phi}{1 - \Phi}, \quad (1)$$

где Φ – объемная доля дисперсной фазы.

В рассматриваемом случае обратной эмульсии условие $\chi_H \ll \chi_B$ выполняется достаточно строго ($\chi_H = 6.3 \times 10^{-8}$ См/м, $\chi_B = 1.4 \times 10^{-4}$ См/м), а условие $\Phi < 0.09$ отвечает разбавленной системе. Расчет по формуле (1) дает для удельной электрической проводимости 5%-ной эмульсии ($\Phi = 0.05$) $\chi = 1.16\chi_H$. Поскольку параметры измерительной ячейки в ходе экспериментов не изменяются, выражение (1) может быть переписано на основании электрических проводимостей эмульсии G и нефти G_0 :

$$G = G_0 \frac{1 + 2\Phi}{1 - \Phi}. \quad (2)$$

Следовательно, электрическая проводимость эмульсии с $\Phi = 0.05$ выражается через электрическую проводимость дисперсионной среды (нефти) как $G = 1.16G_0$, т.е. превышает последнюю на 16%. В то же время экспериментально полученное значение электрической проводимости 5%-ной эмульсии, содержащей 1% АПАВ в дисперсной фазе, во внешнем электрическом поле напряженностью $E_0 = 10$ кВ/см превышает электрическую проводимость безводной нефти в тех же условиях на 19%. Если учесть тот факт, что электрическая проводимость нефти в сильных электрических

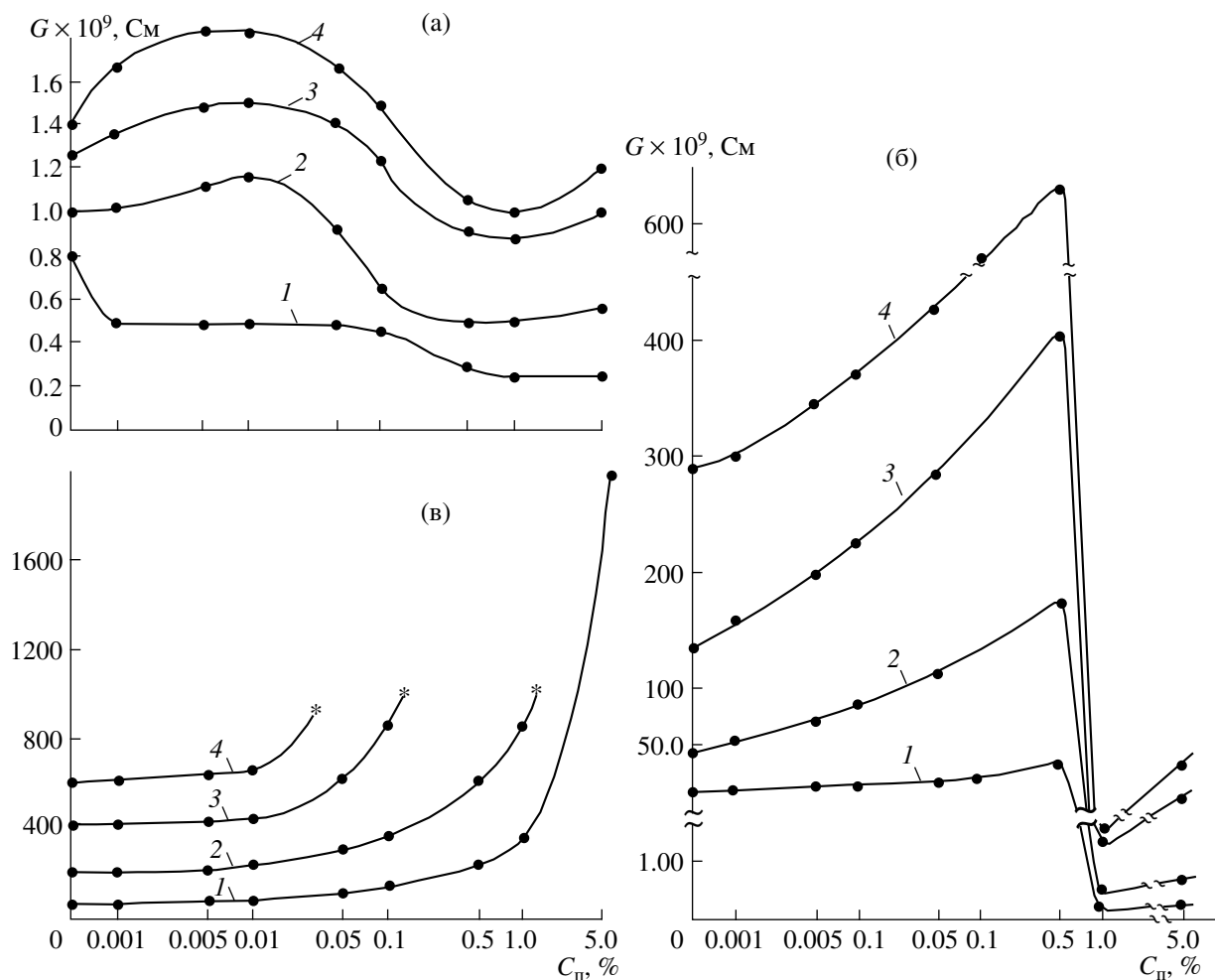


Рис. 2. Зависимости электрической проводимости эмульсии от концентрации АПАВ в водной фазе при напряженности внешнего электрического поля: 1 – 4, 2 – 6, 3 – 8 и 4 – 10 кВ/см. Концентрация воды в эмульсии 3 (а), 5 (б) и 10% (в).

полях несколько увеличивается с ростом напряженности поля [5], теоретическое и экспериментальное значения совпадают достаточно точно.

В общем случае увеличение электрической проводимости дисперсионной среды в результате введения в нее частиц дисперсной фазы может обуславливаться двумя факторами: замещением части объема среды частицами с более высокой проводимостью и участием самих частиц в переносе заряда во внешнем электрическом поле [6]. Принимая во внимание то, что в экспериментах применяли переменное электрическое поле и весьма низкую концентрацию капель дисперсной фазы, вторым фактором можно пренебречь. Тогда факт уменьшения электрической проводимости обратной эмульсии при описанных выше условиях может объясняться исключением вклада капель дисперсной фазы в процесс прохождения тока. Другими словами, обратная эмульсия ведет себя не как дисперсная система с проводящей дисперсной фазой, а как однородная слабо-

проводящая жидкость. Подтверждение этому можно найти, анализируя графики на рис. 3, на котором для 5%-ной эмульсии представлены экспериментальные зависимости $\ln G$ от напряженности внешнего электрического поля при разных концентрациях АПАВ в дисперсной фазе. При концентрации АПАВ 1% график зависимости $\ln G = f(E_0)$ претерпевает качественные изменения: появляются точка излома и линейный участок. Это означает, что при напряженности внешнего электрического поля выше 7 кВ/см зависимость $G = f(E_0)$ подчиняется экспоненциальному закону. То же наблюдается и для эмульсии, дисперсная фаза которой содержит 5% АПАВ, с тем лишь отличием, что экспоненциальная зависимость устанавливается при $E_0 > 9$ кВ/см и изменяется угол наклона линейного участка графика.

В работе [5] было экспериментально установлено, что для безводных нефтей экспоненциальная зависимость удельной электрической проводимости от напряженности внешнего электриче-

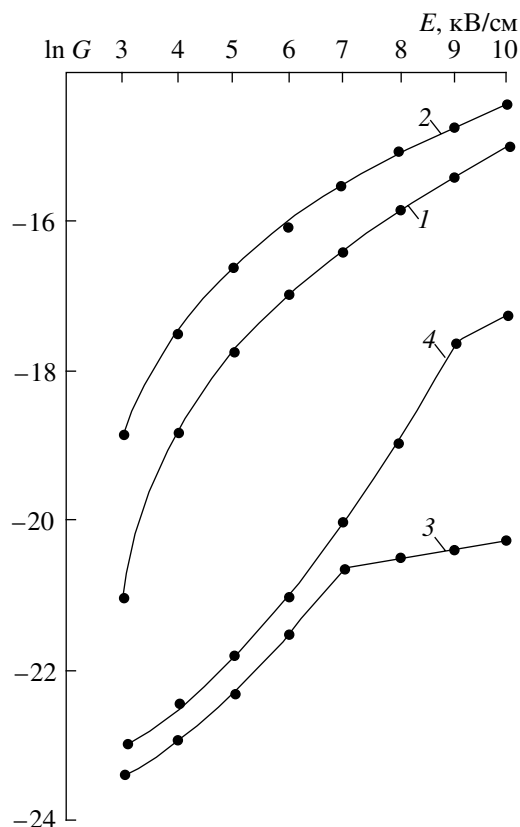


Рис. 3. Зависимости электрической проводимости 5%-ной эмульсии от напряженности внешнего электрического поля при концентрации АПАВ в водной фазе: 1 – 0.001, 2 – 0.1, 3 – 1.0 и 4 – 5.0%.

ского поля наблюдается, когда E_0 превышает некоторое пороговое значение, E_n . В частности, в работе [5] была получена эмпирическая формула для зависимости $\chi(E_0)$ при постоянной температуре:

$$\chi(E_0) = \chi_0 e^{\alpha(E_0 - E_n)d}, \quad (3)$$

где χ_0 – удельная электрическая проводимость нефти при фиксированной температуре, d – расстояние между электродами, α – коэффициент, характеризующий скорость роста $\chi(E_0)$ при изменении напряженности поля E_0 . Коэффициент α интерпретируется как показатель отношения ин-

тенсивностей образования и рекомбинации свободных электронов.

В наших экспериментах расстояние между электродами оставалось неизменным, значения же пороговой напряженности и коэффициента α обнаруживают зависимость от концентрации АПАВ в дисперсной фазе эмульсии при $C_n > 1\%$, причем и E_n , и α возрастают с увеличением последней.

Поскольку исследуемая эмульсия имеет сильно развитую межфазную границу, следует, видимо, предположить, что в сильном поле аномальное поведение электрической проводимости в присутствии АПАВ определяется процессами, протекающими на границе раздела фаз и в дисперсионной среде. Действительно, экспериментальные исследования [7] показывают, что характер распределения потенциалов на межфазной границе вода–нефть весьма сильно зависит от концентрации АПАВ в водной фазе, причём резкое падение межфазной разности потенциалов наблюдается при концентрациях АПАВ $\approx 1\%$.

Кроме того, не исключено, что эффекты, возникающие в результате поляризации двойных электрических слоев капель дисперсной фазы в сильных электрических полях [8], вносят вклад в рассматриваемое явление.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Юнусов А.А. // Коллоид. журн. 1992. Т. 54. № 2. С. 179.
2. Юнусов А.А., Швецов В.Н., Фассахов Р.Х. Способ электрообессоливания нефти. А.с. 1443395. Зарегистрировано в Гос. реестре изобретений СССР 08.08.88. Для служебного пользования.
3. Бильданов М.М., Самигуллин Ф.М., Ахмадиев Г.М. Способ обезвоживания и обессоливания нефти. А.с. 673743 // Б.И. 1983. № 40. С. 17.
4. Эмульсии / Под ред. Шермана Ф. Л.: Химия, 1972.
5. Выговской В.П. Дис. ... канд. техн. наук. М.: Московский институт нефтехимической и газовой промышленности, 1983.
6. Шукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. М.: Изд-во МГУ, 1982.
7. Юнусов А.А. // Коллоид. журн. 1994. Т. 56. № 3. С. 455.
8. Духин С.С., Разилов И.А. // Коллоид. журн. 1993. Т. 55. № 6. С. 32.