

УДК 537.312.7:541.182.43:661.185

КИНЕТИКА УСТАНОВЛЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОВОДИМОСТИ СИСТЕМЫ НЕФТЬ–ВОДА В ПРИСУТСТВИИ НЕИОНОГЕННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

© 2008 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 15.06.2007 г.

Экспериментально обнаружена и исследована кинетика установления эффективной электрической проводимости системы нефть–вода с плоской границей фаз после возникновения их контакта. Изучено влияние водо- и маслорастворимых неионогенных поверхностно-активных веществ на характер кинетических кривых и степень изменения электрической проводимости системы во временном диапазоне от 30 с до 330 мин.

ВВЕДЕНИЕ

Согласно существующим представлениям механизм коалесценции эмульгированной в нефти воды во внешнем электрическом поле схематически включает в себя следующие последовательные стадии: деформацию сферических капель воды в эллипсоиды вращения, сближение их под действием электростатических сил диполь-дипольного притяжения, электрический пробой адсорбционных оболочек капель и межкапельных пленок дисперсионной среды, образование тонкого канала и слияние капель [1–3].

Укрупнение капель минерализованной пластовой воды при обезвоживании нефти или смеси пластовой и пресной вод при обессоливании нефти является необходимым условием достижения требуемой глубины ее обезвоживания и обессоливания при последующем гравитационном отделении воды и солей от подготавливаемой к переработке нефти. Вместе с тем установлено, что сближение поляризованных в электрическом поле капель эмульгированной воды не всегда завершается их коалесценцией. Этому может препятствовать эффект контактно-разъединенной зарядки, заключающийся в контактной или бесконтактной перезарядке капель, приобретении ими одноименных зарядов и возникновении сил электростатического отталкивания, вызывающих удаление капель друг от друга [4–7]. Очевидно, что интенсивность проявления этого эффекта должна зависеть от электрофизических свойств как адсорбционных межфазных слоев на границе капель дисперсионной фазы с дисперсионной средой, так и межкапельной нефти, т.е. от электропроводности и электрической прочности этих объектов.

В настоящее время в процессах добычи, транспорта и подготовки нефти к переработке широко используются различные химические реагенты (ПАВ-деэмульгаторы, ингибиторы коррозии, отложения парафинов и солей, средства понижения вязкости, бактерициды и др.). Ранее нами было исследовано влияние ПАВ-деэмульгаторов на удельную объемную электропроводность (УЭП) пресной (дистиллированной) воды и воды, содержащей растворенные неорганические соли, а также безводной нефти [8–10]. Однако, учитывая чрезвычайно важный вклад в макроскопические свойства дисперсных систем явлений и процессов, происходящих на границе дисперсионной фазы и дисперсионной среды, представляет несомненный интерес экспериментальное исследование влияния неионогенных ПАВ-деэмульгаторов (на первом этапе) на электропроводность системы нефть–вода как единой системы. С другой стороны, анализ работ, в которых описаны результаты экспериментального изучения кинетики формирования адсорбционных оболочек на каплях эмульгированной в нефти воды и адсорбционной пленки на плоской межфазной границе нефть–вода по изменению их механической прочности во времени [11–15], естественным образом наталкивает на мысль, что должна, по-видимому, наблюдаться и некая эволюция электрофизических свойств таких систем с момента возникновения контакта фаз. Попыткой обнаружения этой кинетики, установления ее закономерностей и количественных характеристик и явилась данная работа.

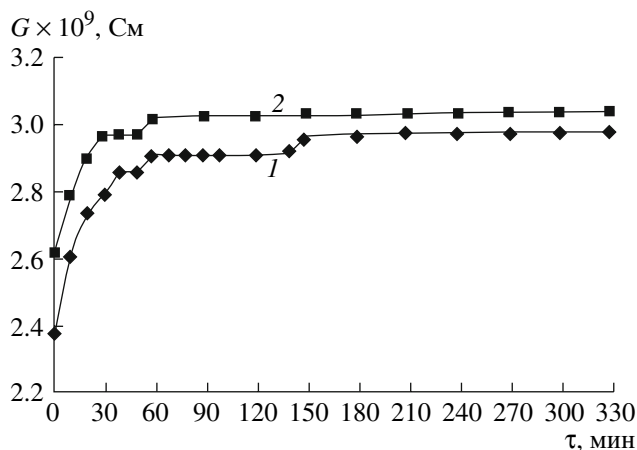


Рис. 1. Кинетика установления ЭЭП системы вода–нефтяной раствор МНПАВ Дисолван-4490 при концентрациях: 1 – 10^{-4} , 2 – $10^{-1}\%$.

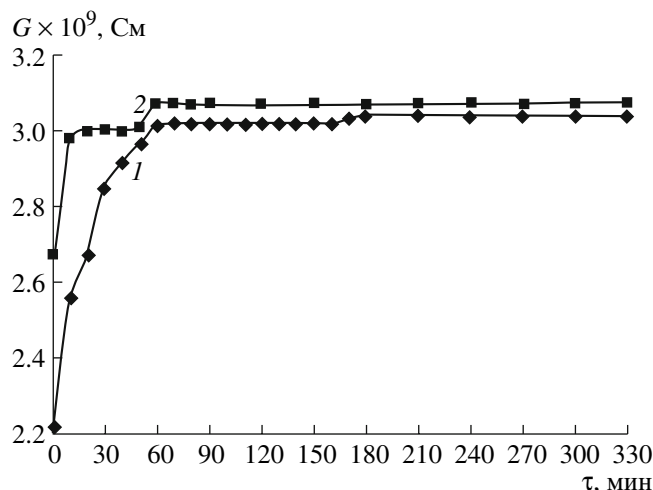


Рис. 2. Кинетика установления ЭЭП системы нефть–водный раствор ВНПАВ Прогалит НМ 20/40 при концентрациях: 1 – 10^{-4} , 2 – $10^{-1}\%$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования являлась система нефть–вода с плоской межфазной границей. Удельная объемная электропроводность дистиллированной воды составляла 2.12×10^{-4} См/м при температуре 295 К, безводной нефти – 4.73×10^{-7} См/м при той же температуре.

Лабораторная установка включала в себя измерительную ячейку, стабилизированный источник питания постоянного тока Б5-46, комбинированный цифровой прибор Щ 301, усилитель тока, универсальный цифровой вольтметр В7-40/5, блок коммутации и жидкостный термостат. Все токоведущие элементы установки были надежно экранированы, экраны заземлены.

Исследуемые системы, в зависимости от задач эксперимента, получали следующим образом. В экспериментах с использованием водорастворимых неионогенных ПАВ (ВНПАВ) готовили их водный раствор заданной концентрации и заливали его расчетный объем в термостатируемую цилиндрическую ячейку из фторопласта Ф-4 с плоскопараллельными горизонтальными полированными электродами из нержавеющей стали. После удаления пузырьков воздуха с поверхности раствора и внутренних стенок ячейки осторожно заливали (по стеклянной пластинке) заданный объем нефти, закручивали крышку ячейки и через 10 с проводили первое измерение. В экспериментах с использованием маслорастворимых неионогенных ПАВ (МНПАВ) в ячейку на водную фазу наслаивали таким же способом нефтяной раствор МНПАВ.

Рабочие растворы заданной концентрации готовили в условиях умеренного механического перемешивания в течение 10 мин, затем перед помещением в ячейку их термостатировали при 295 К в течение 1 ч для установления диффузионного равновесия.

Применение точных дозаторов обеспечивало фиксированный уровень поверхности раздела контактирующих фаз в межэлектродном пространстве (погрешность не более 0.2 мкм). Максимальная абсолютная погрешность на рабочем пределе измерения постоянного тока 10 нА составляла ± 0.2 нА, вольтметра В7-40/5 на пределе измерения напряжения 2 В не превышала ± 1.0 мВ.

С целью исключения искажающего влияния эффекта электроочистки исследуемой системы и изменения параметров двойного электрического слоя (ДЭС) на границе фаз измерения проводили при низком постоянном напряжении 1.7 В, что соответствует средней напряженности внешнего поля в межэлектродном пространстве, равной всего 1.4×10^3 В/м. В паузах между измерениями блок коммутации автоматически отключал напряжение на электродах ячейки и замыкал их накоротко. Термостатирование ячейки в ходе эксперимента обеспечивало поддержание заданной температуры системы с точностью 0.01 градуса.

Каждый эксперимент в зависимости от степени воспроизводимости повторяли от 3 до 5 раз, результаты измерений усредняли.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Часть результатов измерений графически представлена на рис. 1–4. Результаты экспериментов с использованием ряда других ПАВ не приведены, поскольку кинетические кривые качественно близки к представленным на рис. 1–3 и обладают лишь некоторыми количественными отличиями. Уже поверхностный анализ графических данных позволяет констатировать, что во всех исследованных случаях явно прослеживается кинетика установления эквивалентной электрической проводимости (ЭЭП) си-

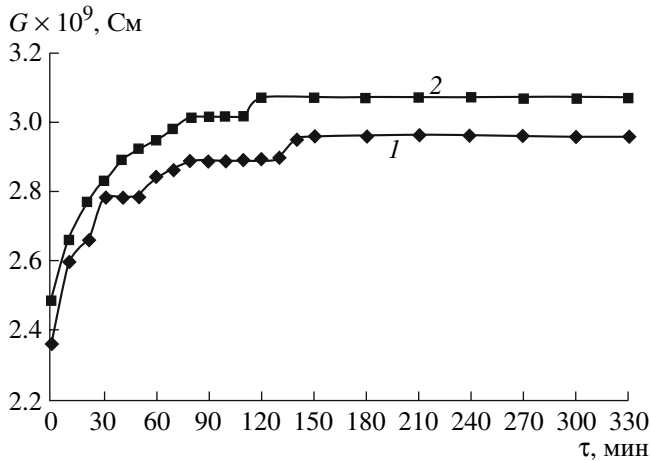


Рис. 3. Кинетика установления ЭЭП системы водный раствор ВНПАВ Дисолван-4411–нефтяной раствор МНПАВ Demulfer R-11 при концентрациях: 1 – $10^{-4}\%$ ВНПАВ в воде и МНПАВ в нефти, 2 – $10^{-1}\%$ ВНПАВ в воде и МНПАВ в нефти.

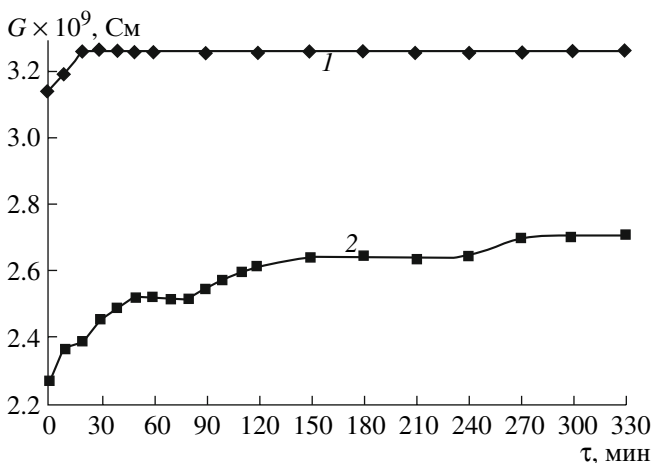


Рис. 4. Результаты пробных экспериментов с системами нефть с повышенным содержанием механических примесей–вода (1), 0,2%-ный водный раствор хлорида натрия–нефтяной раствор МНПАВ Дисолван-4490 в концентрации $10^{-2}\%$ (2).

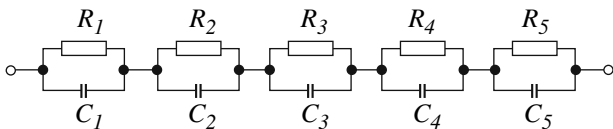


Рис. 5. Эквивалентная электрическая схема системы.

стемы нефть–вода как в присутствии в одной или в обеих контактирующих фазах ВНПАВ либо МНПАВ, так и в отсутствие последних. Примечательно, что время выхода ЭЭП на постоянное значе-

ние и особенности кинетических кривых $G = f(\tau)$ схожи с аналогичными характеристиками кинетических кривых роста механической прочности межфазных адсорбционных пленок [13].

К более детальному анализу полученных результатов можно перейти, проведя следующие рассуждения. В общем случае эквивалентная электрическая схема исследуемого объекта представляет собой последовательно-параллельную RC -цепочку (рис. 5), где элементы R и C – активное сопротивление и емкость конденсатора с утечкой соответственно: 1 – приэлектродного слоя в нефтяной фазе, 2 – нефтяной фазы, 3 – межфазного слоя (ДЭС) на границе нефть–вода (строго говоря – сдвоенного [16]), 4 – водной фазы, 5 – приэлектродного слоя в водной фазе. Однако, поскольку измерения проводились в постоянном напряжении, а сила тока фиксировалась в установившемся режиме (время измерения заведомо много больше времени зарядки емкостей C_1 – C_5), указанные емкости из рассмотрения можно исключить, а учитывать только активные сопротивления.

Из полученных результатов следует, что диапазон относительного изменения электрической проводимости системы $(G - G_0)/G_0$ в зависимости от природы и свойств исследованных НПАВ достаточно широк и составляет от 16 до 52,6% (здесь G – установившаяся максимальная электрическая проводимость, G_0 – ее начальное значение, измеренное спустя 60 с после возникновения контакта фаз). В данной ситуации необходимо попытаться оценить вклад элементов R_1 – R_5 в кинетику установления ЭЭП системы. Соотношение удельных электрических проводимостей водной и нефтяной фаз таково, что активное сопротивление последней в 448 раз выше сопротивления водной фазы. Таким образом, в цепочке, представленной на рис. 5, с учетом оговорки насчет емкостей C_1 – C_5 , лимитирующими (в различной степени) могут являться только элементы R_1, R_2, R_3 , а любые, даже кратные изменения электрической проводимости водной фазы доступного измерения влияния на ЭЭП системы в целом оказать не в состоянии.

Попытаемся качественно оценить возможный вклад в механизм наблюдаемой кинетики вероятных факторов. Вклад поляризации электрода, контактирующего с нефтью, можно исключить в силу следующих причин. Во-первых, поляризация происходит за характерное время $\tau_0 = \epsilon_0 \epsilon / \chi$ [18], где ϵ и χ – соответственно диэлектрическая проницаемость и удельная электрическая проводимость среды, ϵ_0 – электрическая постоянная. Расчет для нефтяной фазы в нашем случае дает $\tau_0 = 4,0 \times 10^{-5}$ с. Совершенно очевидно, что эта величина много меньше реальной длительности акта измерения, а тем более – продолжительности установления электрической проводимости системы. Во-вторых, с целью сведения к минимуму эффекта поляризации [19, 20]

плотность тока в системе при измерениях не превышала ничтожно малой величины 3.1×10^{-10} А/см².

Ранее нами было установлено [8–10], что введение нефти коллоидных неионогенных ПАВ (НПАВ) вызывает некоторое изменение ее удельной электрической проводимости, однако относительное возрастание УЭП в диапазоне концентраций НПАВ от 10^{-4} до 10^{-1} % при температуре 295 К не превышает 5–6%. Кроме того, концентрационная зависимость УЭП нефти носит сложный, немонотонный характер. Таким образом, учитывая условия приготовления рабочих растворов при механическом перемешивании и последующем термостатировании в течение 60 мин, на наш взгляд, нет оснований полагать, что объемная электрическая проводимость нефтяной фазы (а следовательно, и сопротивление R_2) после помещения ее в измерительную ячейку может существенно изменяться во времени в результате продолжения диффузии НПАВ в объеме нефти.

Изменением концентрации МНПАВ в нефти вследствие его адсорбции на межфазной границе можно смело пренебречь, поскольку при фактической площади контакта фаз 2.83×10^{-3} м² удельная межфазная поверхность исследуемой системы ничтожно мала и составляет всего 1.4×10^{-5} м²/см³.

Еще одним фактором, теоретически способным оказать влияние на наблюдаемую кинетику, может быть диффузия ПАВ через межфазную поверхность и растворение МНПАВ в воде и ВНПАВ в нефти. Согласно информации, прилагаемой производителями, ВНПАВ Прогалит НМ 20/40 ограниченно растворимо в ароматических углеводородах, ВНПАВ Дисолван-4411 в товарном виде способно смешиваться с нефтью. МНПАВ Demulfer R-11 в воде растворимо ограниченно, Дисолван-4490 нерастворим. Однако, учитывая то, что электропроводность водной фазы не является лимитирующей в рассматриваемой системе, а электропроводность нефтяной фазы возрастает при температуре эксперимента не более чем на 5–6% даже при непосредственном введении в нее НПАВ при интенсивном перемешивании, объяснить наблюдаемую кинетику только действием упомянутого фактора не представляется возможным, хотя, по-видимому, это объяснение и было бы наиболее простым и понятным.

С другой стороны, следует помнить, что в экспериментах использовались НПАВ-деэмульгаторы в товарной форме (от 50 до 65% активного вещества в соответствующем растворителе), а также 100%-ные ПАВ, и нельзя, поэтому, полностью исключить возможного влияния на наблюдаемую кинетику диффузии растворителя через межфазную поверхность вода–нефть.

Однако авторы не склонны приписывать этому вероятному фактору существенного значения, основываясь на том факте, что во всех проведенных экспериментах с использованием 12 водо- и маслорас-

творимых НПАВ, содержание различных растворителей в которых, в зависимости от марки ПАВ, составляло от 50 до 0%, закономерности кинетики роста электропроводности системы нефть–вода и характер кривых $G = f(\tau)$ сохранялись при некоторых количественных различиях в длительности процесса и величинах $(G - G_0)/G_0$.

Проведем некоторые количественные оценки, например, для системы, в водную фазу которой введен Прогалит НМ 20/40 в концентрации 10^{-4} % (рис. 2). Начальная эквивалентная электропроводность системы равна 2×10^{-9} См, соответственно ее полное сопротивление 5.0×10^8 Ом. Несложный расчет дает для электропроводности и сопротивления слоя нефти значения соответственно $G_2 = 1.67 \times 10^{-8}$ См и $R_2 = 6.0 \times 10^7$ Ом, а для межфазного слоя $G_3 = 2.3 \times 10^{-9}$ См и $R_3 = 4.4 \times 10^8$ Ом. Таким образом, сопротивление межфазного слоя в 7.3 раза выше, чем слоя нефти, а его электропроводность составляет 14% от электропроводности слоя нефти. На первый взгляд, учитывая то, что толщина межфазного слоя вода–нефть много меньше толщины слоя нефти, этот факт кажется странным, однако его можно объяснить, если вспомнить о таком свойстве ДЭС, как асимметрия электрической проводимости [21]. При определенной полярности и величине приложенной к ДЭС разности потенциалов его электрическая проводимость может принимать весьма низкие значения, близкие к характерным для диэлектриков.

Таким образом, анализ полученных результатов приводит к заключению, что обнаруженная кинетика обусловлена наложением нескольких факторов, причем вклад в нее адсорбционных процессов, протекающих в изученном временном диапазоне на межфазной границе вода–нефть, является преобладающим.

На рис. 4 представлены результаты, полученные в пробных экспериментах с системами вода–нефть с повышенным содержанием механических примесей (кривая 1) и водный раствор хлорида натрия–нефтяной раствор МНПАВ Дисолван-4490 (кривая 2). Качественные и количественные особенности этих зависимостей указывают на возможные направления дальнейших исследований. Малое значение $(G - G_0)/G_0$ в первом случае обусловлено, на наш взгляд, в большей мере седиментацией механических примесей на границу фаз вода–нефть, нежели адсорбцией. Замедление же кинетики $G = f(\tau)$ во втором случае является поводом для исследования влияния природы и концентрации неорганических растворенных солей на кинетику установления ЭЭП системы нефть–вода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Waterman Z.C. // Hydrocarbon Proc. Petrol Ref. 1965. V. 44. № 2. P. 133.

2. *Панченков Г.М., Цабек Л.К.* // Журн. физ. химии. 1968. Т. 42. № 5. С. 1244.
3. *Панченков Г.М., Цабек Л.К.* Поведение эмульсий во внешнем электрическом поле. М.: Химия, 1969.
4. *Анисимов Б.Ф., Емельяченко В.Г.* // Коллоид. журн. 1977. Т. 39. № 3. С. 528.
5. *Лапига Е.Я.* // Изв. ВУЗов. Нефть и газ. 1978. № 4. С. 95.
6. *Выговской В.П., Мансуров Р.И., ШUTOва З.М.* Бесконтактное перераспределение зарядов на каплях воды в эмульсиях типа “вода в масле”. Уфа. 1980. 8 с. – Деп. в ВНИИОЭНГ 27.08.1981. № 800Д.
7. *Выговской В.П.* Влияние электропроводности нефти на эффективность работы электродегидраторов. Дис. ... канд. техн. наук. М.: Московский институт нефтехимической и газовой промышленности, 1983.
8. *Юнусов А.А., Бабалян Г.А., Ахмадиев Г.М.* // Химия и технол. топлив и масел. 1987. № 7. С. 27.
9. *Юнусов А.А., Бабалян Г.А.* // Коллоид. журн. 1988. Т. 50. № 2. С. 400.
10. *Юнусов А.А.* Интенсификация процесса электродеэмульсации высокоэлектропроводных нефтей. Дис. ... канд. техн. наук. Уфа: Уфимский нефтяной институт, 1989.
11. Эмульсии / Под ред. Шермана Ф. / Пер. с англ. под ред. Абрамзона А.А. Л.: Химия, 1972.
12. *Мансуров Р.И., Позднышев Г.Н., Панченков Г.М., Исанбаева А.Г.* // Тр. Всесоюзного научно-исследовательского института по сбору, подготовке и транспорту нефти и нефтепродуктов. 1973. Вып. 11. С. 260.
13. *Тронов В.П., Орлинская В.П., Ширеев А.И., Исаева Л.С.* // Тр. Татарского государственного научно-исследовательского и проектного института нефтяной промышленности. 1975. Вып. 33. С. 60.
14. *Ильасова Е.З., Мансуров Р.И., Позднышев Г.Н.* // Тр. Всесоюзного научно-исследовательского института по сбору, подготовке и транспорту нефти и нефтепродуктов. 1978. Вып. 21. С. 88.
15. *Позднышев Г.Н.* Стабилизация и разрушение нефтяных эмульсий. М.: Недра, 1982.
16. Наука о коллоидах. Том I. Необратимые системы / Под ред. Кройта Г.Р. М.: ИЛ. 1955.
17. *Курлин М.В., Спирин А.А., Франкфурт Я.М.* // Тр. Ленинградского электротехнического института. 1966. Вып. 57. С. 48.
18. *Богородицкий Н.П., Волокобинский Ю.М., Воробьев А.А., Тареев Б.М.* Теория диэлектриков. М.–Л.: Энергия, 1965.
19. *Духин С.С.* Электропроводность и электрокинетические свойства дисперсных систем. Киев: Наукова думка, 1975.
20. *Лопатин Б.А.* Кондуктометрия. Новосибирск: Редакционно-изд. отдел СО АН СССР, 1964.
21. *Ахматов А.С.* Молекулярная физика граничного трения. М.: ГИФМЛ, 1963.

ПОПРАВКА

В статье Б.Н. Дудкина и П.В. Кривошапкина “Получение нано- и субмикроразмерных алюмооксидных волокон в процессе дегидратации геля гибридного состава”, опубликованной в “Коллоидном журнале” (2008 г., Т. 70, № 1, С. 26), допущена досадная техническая ошибка. На микрофотографиях, приведенных на рис. 7а и 7б на стр. 30, вместо масштабной метки 10 мкм должна быть метка 1 мкм.