

А.М.СЫРКИН, Э.М. МОВСУМЗАДЕ

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ И ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ
В НЕФТЕПРОМЫСЛОВОМ ДЕЛЕ

Уфа 2005

Учебное издание

*Сыркин Алик Михайлович
Мовсумзаде Эльдар Мирсамедович*

Поверхностные явления и дисперсные системы
в нефтепромысловом деле

Редактор Л.А. Маркешина

Подписано в печать . Бумага офсетная №2. Формат 60х84 1/16

Гарнитура «Таймс». Печать трафаретная. Усл.-печ.л. 8,8. Уч.-изд. Л. 7,8

Тираж 300 экз. Заказ

*Издательство Уфимского государственного нефтяного
технического университета*

*Типография Уфимского государственного нефтяного
технического университета*

*Адрес издательства и типографии:
450062, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1*

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное агентство по образованию
Государственное образовательное учреждение высшего
профессионального образования
«УФИМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НЕФТЯНОЙ
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

А.М.СЫРКИН, Э.М. МОВСУМЗАДЕ

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ И ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ
В НЕФТЕПРОМЫСЛОВОМ ДЕЛЕ

*Рекомендовано Министерством образования Республики
Башкортостан в качестве учебного пособия*

Уфа 2005

УДК 541.18 (075) + 622.276

Сыркин А.М., Мовсумзаде Э.М

Поверхностные явления и дисперсные системы в нефтепромысловом деле: Учеб. пособие. – Уфа: Изд-во УГНТУ, 200 г., Уфим. нефт. ин-т, 1990.- 64 с.

1ISBN 5-230-18972-X.

В учебном пособии изложены поверхностные явления: поверхностное натяжение, смачивание, капиллярность, сорбционные процессы, а также методы получения и свойства дисперсных систем, коллоидных растворов, суспензий, эмульсий, пен, растворов ПАВ и высокомолекулярных соединений. Показана роль поверхностных явлений и дисперсных систем в нефтепромысловом деле.

Учебное пособие предназначено для студентов специальности "Нефтегазовое дело".

Табл.6. Ил.70. Библиогр.: 12 назв.

ВВЕДЕНИЕ

Свойства вещества в тонком поверхностном слое на границе раздела фаз существенно отличаются от его состояния внутри объема. Это обусловлено тем, что силы взаимодействия между частицами (молекулами, атомами, ионами) поверхностного слоя и частицами внутренних слоев каждой фазы неодинаковы из-за различной природы или агрегатного состояния этих фаз. Возникающая несимметричность силовых полей вблизи границы раздела фаз приводит к проявлению на ней ряда поверхностных явлений. Поверхностные явления могут иметь чисто физический характер или сопровождаться химическими превращениями. Физические и химические превращения сильно влияют на характер и скорость гетерогенных процессов, а также на объемные свойства веществ (например, на их прочность). Поверхностные явления проявляются тем сильнее, чем больше поверхность раздела фаз, т.е. в случае пористых или тонко измельченных тел.

Нефтяные и газоносные пласты, сложенные осадочными горными породами, имеют огромное количество капиллярных каналов и трещин, поверхность которых очень велика. Поверхность поровых каналов 1 м^3 нефтегазоносных пластов может достигать 10^5 м^2 . Эта поверхность контактирует с насыщающими пласт водой, нефтью или газом. Газ и не смешивающиеся жидкости - вода и нефть в порах пласта находятся в контакте между собой. Суммарная поверхность их контакта также очень велика. В таких условиях возрастает роль поверхностных явлений, протекающих на границах раздела нефть-порода, вода-порода, газ-порода, нефть-вода, нефть-газ, в процессах формирования и разработки нефтяных, и газовых месторождений. Поверхностные явления, происходящие в пласте в процессе формирования залежи, обуславливают строение поверхностей раздела порода-вода-нефть-газ, взаимное расположение жидкостей и газов в пористой среде, количество, связанной воды и некоторые другие свойства пласта. Они существенно влияют на движение нефти, газа и воды в пластах, на вытеснение нефти водой и газом, на загрязнение приствольной зоны скважины фильтратом промывочной жидкости при бурении. Поверхностные явления имеют место при образовании и разрушении водонефтяных эмульсий, при отложении гипсово-углеводородных отложений в скважинах и

призабойной зоне пласта, при приготовлении и в процессах использования тампонажных растворов. Поверхностные явления обуславливают устойчивость, структурно-механические свойства, вспенивание и другие свойства промывочных и цементных растворов. В конечном счете, поверхностные силы определяют нефтеотдачу пластов, продолжительность освоения и производительность скважин, качество подготовки нефти к переработке. Поэтому знание теории поверхностных явлений имеет большое значение в нефтепромысловой практике, позволяя разрабатывать эффективные способы процессов бурения, увеличения количества и улучшения качества добываемой нефти.

1. ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

1.1. Поверхностное натяжение и свободная поверхностная энергия.

Энергетическое состояние молекул вещества в межфазном поверхностном слое и внутри объема фазы различно.

Предположим, что имеется поверхность раздела жидкости и её насыщенного пара (рис.1). Каждая молекула, расположенная внутри жидкости, равномерно окружена соседними молекулами. Поэтому силы их межмолекулярного взаимодействия распределены симметрично, равнодействующая этих сил равна нулю.

Молекулы поверхностного слоя принадлежат обеим фазам. Но они испытывают действие межмолекулярных сил в большей степени со стороны жидкой фазы, чем со стороны газообразной фазы.

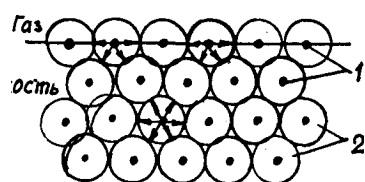


Рис. 1. Схема действия межмолекулярных сил в объеме жидкости и на ее поверхности:

1-молекулы; 2 -сфера действия сил.

Это объясняется тем, что концентрация молекул в газе мала. Вследствие того, что силы действия на молекулы поверхностного слоя не скомпенсированы, возникает результирующая сила, направленная внутрь жидкости. Эта равнодействующая сила всех молекул поверхностного слоя жидкости называется *внутренним* или *молекулярным давлением*.

Молекулярное давление зависит от силы взаимодействия между

молекулами, то есть от природы жидкости. Силы взаимодействия тем выше, чем полярнее молекулы. Так для воды межмолекулярное взаимодействие (внутреннее давление) - равно 1480 МПа, для бензола -380 МПа, для эфира всего 27 МПа.

Молекулы поверхностного слоя вследствие нескомпенсированности межмолекулярных сил имеют избыточную свободную энергию.

Эта избыточная энергия, отнесенная к единице поверхности (к 1 см² или 1 м²) называется удельной свободной поверхностной энергией, а для жидких сред - *поверхностным натяжением*:

$$\sigma = F / S, \quad (1)$$

где σ - поверхностное натяжение; F - свободная поверхностная энергия; S - поверхность раздела фаз. Поверхностное натяжение измеряется в Дж/м² или мН/м (1мН/м = 10⁻³ Дж/м²).

Вследствие наличия молекулярного давления молекулы, расположенные в поверхностном слое, стремятся втянуться внутрь жидкости, а поверхность жидкости уменьшится. Для того чтобы переместить молекулы из глубины жидкости в поверхностный слой и тем самым увеличить поверхность, необходимо затратить определенную работу, например, сжать каплю или растянуть жидкую пленку. Работа увеличения площади поверхности жидкости переходит в потенциальную энергию молекул поверхностного слоя - *поверхностную энергию*. Поэтому поверхностное натяжение можно рассматривать также как силу, стягивающую поверхность, или как работу, которую нужно затратить, чтобы увеличить поверхность жидкости на 1 м². Поверхностное натяжение σ - мера избытка свободной поверхностной энергии на 1 м² поверхности раздела фаз. Если этот избыток умножим на суммарную площадь поверхности раздела фаз, то получим свободную поверхностную энергию данной поверхности:

$$F = \sigma \cdot S. \quad (2)$$

Согласно второму закону термодинамики всякая свободная энергия стремится к минимуму. Поэтому в системах, обладающих избытком свободной энергии, могут самопроизвольно протекать процессы, понижающие запас этой энергии. Как видно из уравнения (2), уменьшение свободной поверхностной энергии возможно за счет уменьшения поверхности раздела фаз или поверхностного натяжения. Различие в свободной поверхностной энергии на границе раздела фаз и стремление F к

минимуму является причиной многих поверхностных явлений (смачивание, растекание жидкостей, адсорбция), слипания твердых частиц, слияния капель жидкости и т.д.

1.1.1. Факторы, влияющие на поверхностное натяжение.

Для каждого индивидуального вещества поверхностное натяжение является его определенной для данной границы раздела физической характеристикой. Обычно поверхностное натяжение определяют на границе раздела жидкости с воздухом, насыщенным парами данной жидкости, или с другой не смешивающейся с ней жидкостью. Значения поверхностного натяжения некоторых жидкостей на границе с воздухом и водой приведены в табл. 1.

Таблица 1

Поверхностное натяжение жидкостей

Вещество	Поверхностное натяжение в нМ/м при 20°C на границе	
	с воздухом	с водой
Ртуть	465	375
Вода	72,6	-
Бутанол	24,4	1,6
Бензол	28,8	33,4
Октан	21,8	51,0
Керосин	24,0	48,0
Нефть	24-31	19-33

Из табл.1 видно, что величина поверхностного натяжения зависит от природы жидкости и граничащей с ней фазы. Чем больше отличаются друг от друга по полярности соприкасающиеся фазы, тем больше поверхностное натяжение на их контакте. Это объясняется тем, что силы взаимодействия между молекулами различных фаз меньше, чем между молекулами внутри каждой фазы. Молекулы н-бутанола так же, как и молекулы воды, полярны, поэтому поверхностное натяжение н-бутанола на границе с водой невысокое и значительно выше на границе с воздухом. Молекулы углеводородов

неполярны, вследствие чего поверхностное натяжение выше на границе их раздела с водой.

Нефти различных месторождений отличаются величиной поверхностного натяжения. Это определяется различием химического состава нефтей, количеством растворенного в них газа и, в основном, содержанием полярных компонентов.

Для оценки свойств буровых растворов часто измеряют поверхностное натяжение их фильтратов. Величиной поверхностного натяжения фильтрата буровых растворов оценивается их пригодность для вскрытия продуктивных горизонтов и освоения скважин. Чем ниже поверхностное натяжение фильтрата, тем будет выше нефтеотдача пласта.

С повышением температуры - поверхностное натяжение жидкости уменьшается за счет ослабления межмолекулярных сил. Зависимость σ от температуры определяется уравнением

$$\sigma_t = \sigma_0 \cdot (1 - \gamma t) \quad (3)$$

где σ_t и σ_0 - поверхностное натяжение системы при температурах t и 0°C ; γ - температурный коэффициент поверхностного натяжения, зависящий от природы жидкости (колеблется в пределах 0,002-0,004).

С увеличением давления поверхностное натяжение жидкости на границе с газом также понижается. Это связано с уменьшением величины внутреннего давления и свободной поверхностной энергии вследствие сжатия газа и его растворения в жидкости. Чем выше растворимость газа, тем значительнее уменьшение поверхностного натяжения с ростом давления. Подобный характер изменения поверхностного натяжения от давления и температуры наблюдается и для нефти на границе её с газом (рис.2).

Поверхностное натяжение жидкости на границе с другой несмешивающейся с ней жидкостью мало зависит от температуры и давления

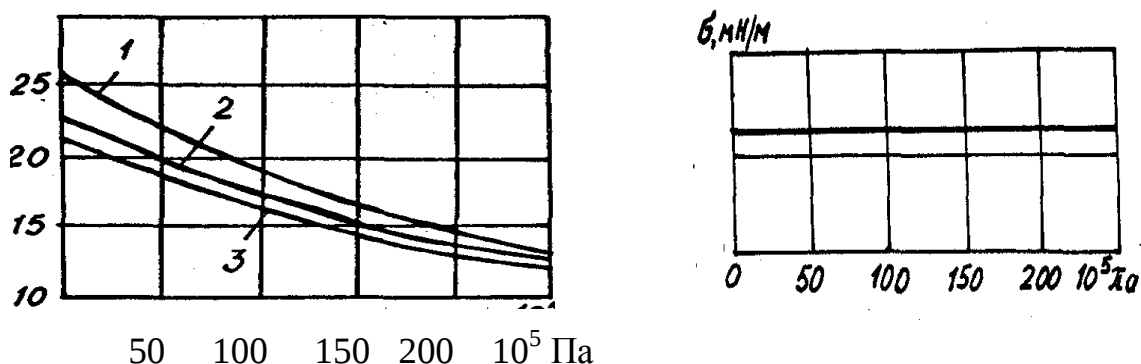


Рис. 2. Зависимость поверхностного натяжения туймазинской нефти на границе с газом от давления при температурах: 1-20°C, 2-60°C, 3-80 °C

Рис. 3. Зависимость поверхностного натяжения туймазинской нефти на границе с водой от давления

Это объясняется примерно одинаковым изменением межмолекулярных сил каждой из жидкостей. Сложнее характер изменения поверхностного натяжения на границе раздела нефть-вода. Если нефть дегазирована и почти не содержит водорастворимых полярных компонентов, ее поверхностное натяжение на границе с водой практически не зависит от температуры и давления (рис.3). Если же в нефти содержатся полярные компоненты, растворимые в воде, то с ростом давления и температуры поверхностное натяжение ее на границе с водой может увеличиваться в результате растворения этих компонентов в воде. Эта зависимость еще более усложнится при насыщении нефти углеводородными газами. Так как растворимость газов в нефти больше, чем в воде, с увеличением давления насыщения поверхностное натяжение нефти на границе с газом уменьшается сильнее, чем воды. Поэтому с повышением давления увеличиваются разность поверхностных натяжений нефти и воды на границе с газом и межфазное натяжение между ними.

С повышением температуры уменьшается растворимость газа в нефти. Поэтому поверхностное натяжение нефти, насыщенной газом, на границе с водой с ростом температуры должно уменьшаться. Если же одновременно увеличиваются и температура и давление, изменение поверхностного натяжения нефти на границе с водой может оказаться незначительным.

1.1.2. Методы определения поверхностного натяжения

Для измерения поверхностного натяжения существует несколько методов. Наиболее распространенными являются следующие:

- а) сталагмометрический метод или метод счета капель;
- б) метод наибольшего давления образования пузырьков (метод Ребиндера);
- в) метод отрыва кольца;
- г) метод капиллярного поднятия жидкости.

Сталагмометрический метод основан на установлении массы капли исследуемой жидкости, отрывающейся с конца капилляра (сталагмометра) (рис. 4). Капля оторвется, когда сила тяжести превзойдет величину поверхностного натяжения. Если капля приобрела максимальную массу – m , но еще удерживается у отверстия капилляра с радиусом r , это означает, что обе силы – сила поверхностного натяжения $2\pi r\sigma$ и силы тяжести mg равны. Поверхностное натяжение можно вычислить из соотношения

$$mg = 2\pi r\sigma ;$$

$$\sigma = \frac{mg}{2\pi r}. \quad (4)$$

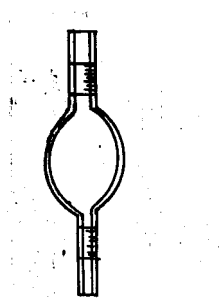


Рис. 4. Сталагмометр

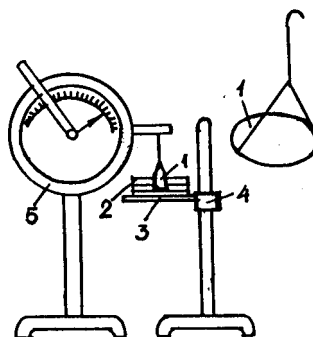


Рис. 5 Схема установки для определения поверхностного натяжения методом отрыва кольца: 1-плати-новое кольцо; 2-сосуд с исследуемой жидкостью; 3-столик; 4-кремольера; 5-торзионные весы

При определении поверхностного натяжения *методом П.А. Ребиндера* определяют давление, которое необходимо для продавливания пузырька воздуха через капилляр, погруженный в поверхностный слой жидкости или на границу раздела с другой жидкостью, не смешивающейся с первой (рис.6). Это давление пропорционально поверхностному натяжению жидкости, т.е.;

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \frac{P_1}{P_2} = \frac{h_1}{h_2}; \quad \sigma_1 = \sigma_2 \cdot \frac{h_1}{h_2}, \quad (5)$$

где P_1 и P_2 . – наибольшие давления, под которыми отрываются пузырьки воздуха в капилляре радиуса r ; h_1 и h_2 – разности высот жидкости в

манометрической трубке, пропорциональные давлениям P_1 и P_2 в момент отрыва пузырька; σ_1 и σ_2 - поверхностное натяжение определяемой и стандартной жидкости (обычно вода).

Метод отрыва кольца или пластинки заключается в следующем. К пружинным или торсионным весам подвешивают кольцо или пластинку из тонкой проволоки, которую опускают на поверхность жидкости, а затем отрывают от нее (рис.6). Измеряя силу отрыва кольца от жидкости, определяют уравнивающую её силу поверхностного натяжения:

$$\sigma = \frac{f}{2L}, \quad (6)$$

где L - периметр кольца; f - сила, уравнивающая кольцо, соприкасающееся с поверхностью жидкости

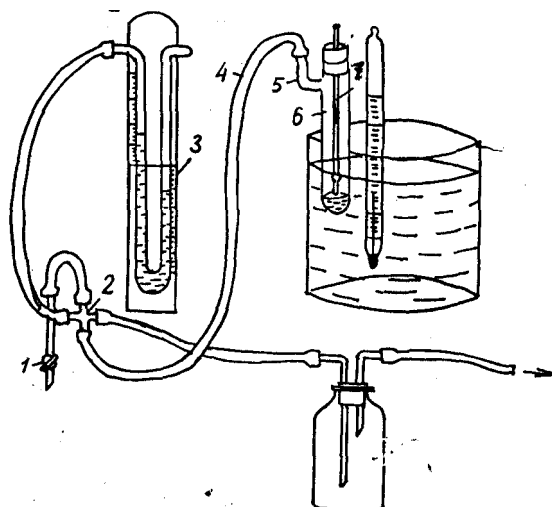


Рис .6. Прибор Ребиндера: 1 - микрокран для регулирования скорости проскакивания пузырьков; 2 - манометр; 3 - сосуд с испытуемой жидкостью; 4 - трубка с капиллярным кончиком; 5 – термостат; 6 – склянка; 7 – капилляр.

Метод капиллярного поднятия основан на определении высоты поднятия жидкости в тонком капилляре под действием поверхностного натяжения (см. с 14). В этом случае поверхностное натяжение определяется по уравнению

$$\sigma = \frac{rhdg}{2} \quad (7)$$

где r - радиус капилляра; h - высота, на которую поднимается жидкость в капилляре; d - плотность жидкости, g - ускорение силы тяжести.

1.2. Смачивание

Избытком свободной поверхностной энергии обладает не только поверхность раздела жидкость-жидкость, но и поверхность раздела твердое тело-жидкость. О величине этой энергии можно судить по характеру смачивания твердого тела жидкостью. Если на поверхность твердого тела нанести каплю жидкости, то под действием межмолекулярных сил капля примет одно из трех положений (рис.7)

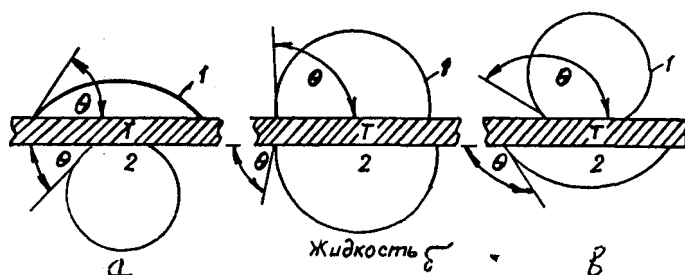


Рис. 7. Различные случаи смачивания жидкостью твердого тела:
а - жидкость смачивает твердое тело; б - жидкость не смачивает твердое тело; в - промежуточное состояние.

1- жидкость; 2 - газ или не смешивающаяся с 1 жидкость;

3- твердое тело

Если силы взаимодействия между молекулами жидкости и частицами (атомами, ионами, молекулами) твердого тела (*адгезия*) больше, чем силы сцепления между молекулами жидкости (*когезия*), то капля жидкости растечется по поверхности. В этом случае говорят, что жидкость *смачивает* твердое тело. Если сила сцепления между молекулами жидкости больше, чем между молекулами жидкости и частицами твердого тела, то жидкость не смачивает поверхность. Смачивание происходит обычно на границе трех фаз: твердое тело-жидкость-газ либо твердое тело и две несмешивающиеся жидкости.

Контур капли на поверхности твердого тела, по которому происходит соприкосновение трех фаз, называется периметром смачивания.

Мерой смачивания является краевой угол θ , образованный поверхностью твердого тела и касательной к поверхности жидкости, проводимой от точки С, лежащей на периметре смачивания (т.е. от точки соприкосновения капли с твердым телом). Практически, θ определяют при проектировании капли на экран. Краевой угол всегда отсчитывается от касательной в сторону более полярной фазы. Так, например, если определяют смачиваемость твердого тела - породы в присутствии нефти и

воды, то краевой угол смачивания отсчитывают в сторону воды, как более полярной фазы. Краевой угол зависит от поверхностных сил на границах раздела каждой пары фаз.

Все эти три силы приложены к одной точке периметра капли (рис.8).

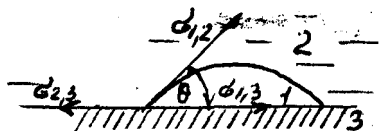


Рис. 8. Поверхностные силы на границах раздела капли

Под их действием жидкость двигается по поверхности твердой фазы до тех пор, пока не наступит равновесие, характеризующееся, минимумом суммарной поверхностной энергии. В состоянии равновесия, описываемом уравнением Юнга

$$\sigma_{2,3} = \sigma_{1,3} + \sigma_{1,2} \cdot \cos \theta \quad (8); \quad \cos \theta = \frac{\sigma_{2,3} - \sigma_{1,3}}{\sigma_{1,2}} \quad (9)$$

Если жидкость понижает поверхностное натяжение твердого тела, т.е. $\sigma_{2,3} > \sigma_{1,3}$, $\cos \theta > 0$ и $\cos \theta < 90^\circ$, то твердое тело смачивается жидкостью. Если же $\sigma_{2,3} < \sigma_{1,3}$, $\cos \theta < 0$ и $\cos \theta > 90^\circ$, то жидкость не смачивает твердое тело. Поскольку поверхностное натяжение на границе с твердым телом определить не удастся, то о смачиваемости на практике судят по величине θ .

Молекулярную природу поверхности твердых тел, их способность к смачиванию водой характеризуют гидрофильностью и гидрофобностью. Поверхность твердого тела, смачиваемого водой ($0-90^\circ$), называется *гидрофильной* (или *олеофильной*). Такую поверхность имеют многие горные породы: кварц, кальцит, оксиды, алюмосиликаты, глинистые минералы. Поверхности, не смачиваемые водой ($0-90^\circ$), называются *гидрофобными* (или *олеофобными*). К ним относятся ископаемые угли, сера, сульфиды металлов, не окисленные с поверхности металлы. Гидрофильные поверхности при одновременном контакте с водой и неполярной жидкостью (углеводородами, нефтью) *избирательно смачиваются* водой. Гидрофобные поверхности в тех же условиях избирательно смачиваются неполярной жидкостью.

Твердая поверхность тем лучше смачивается жидкостью, чем меньше силы когезии и больше силы адгезии. Отсюда следует, что малополярные

жидкости с небольшим поверхностным натяжением на границе с паром лучше смачивают твердые тела, чем высокополярные жидкости с большим поверхностным натяжением. Поэтому углеводороды смачивают любые твердые поверхности, тогда как вода смачивает только гидрофильные поверхности.

Смачивание - самопроизвольный процесс, идущий с уменьшением поверхностной энергии. Поэтому при смачивании выделяется теплота. Чем лучше твердое тело смачивается жидкостью, тем выше *теплота смачивания* - $\Delta H_{\text{смач}}$. Сравнивая теплоту смачивания твердого тела водой и углеводородом, можно получить необходимые сведения для характеристики (гидрофильности или олеофильности) поверхности. Теплота смачивания служит характеристикой смачиваемости поверхности при невозможности измерить краевой угол, например, для порошков и пористых горных пород. Для пористых и порошкообразных тел теплота смачивания обычно имеет значения от 1 до 125 кДж/кг. На смачиваемость твердого тела влияют загрязненность поверхности, её шероховатость и особенно адсорбционные явления (см. 22). Смачивание играет важную роль в различных природных и технологических процессах. Так, избирательное смачивание лежит в основе процесса разделения и обогащения руд методом флотации, при дроблении твердых тел в жидкой среде. Без хорошего смачивания нельзя обеспечить качественную сварку металлов. Имеются случаи, когда роль смачивания отрицательна. Так, вода, хорошо смачивая горные породы, препятствует проникновению нефти в скважины. Следует учитывать также, что если энергия прилипания жидкости (нефти) к твердой поверхности (породе) больше энергии сцепления молекул жидкости, то вытесняемая жидкость (извлекаемая из недр нефть) оставляет на поверхности пленку толщиной, соизмеримой с радиусом действия молекулярных сил. Это является одной из причин образования остаточной пленочной нефти в пласте. В процессе подъема нефти на поверхность, она смачивает окружающие породы, частично пропитывает их и пока безвозвратно теряется. Достаточно сказать, что при добыче нефти её потери в недрах достигают до 60%. Поэтому возникает необходимость управлять смачиванием. Важнейшим способом изменения характера смачивания является добавление различных химических веществ. Влияние их на природу поверхности твердых тел рассмотрено в разделе 2.3.2.1.

1.3. Капиллярные явления

Капиллярные явления связаны с искривлением поверхности жидкости граничащей с твердой стенкой, другой жидкостью, газом или собственным паром. Искривленная поверхность около твердых стенок носит название *мениска*. Поверхность смачивающей жидкости вблизи твердого тела поднимается, мениск *вогнутый*. У несмачиваемой жидкости её поверхность вблизи твердого тела несколько опускается, мениск - *выпуклый*. Особенно хорошо наблюдается искривление мениска в тонких трубках, называемых капиллярами (рис.9).

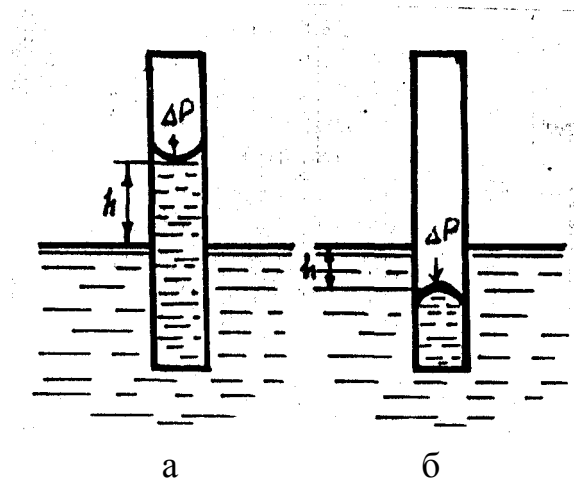


Рис 9. Явление капиллярности и форма мениска
а -смачивание; б - несмачивание

На искривленных жидких поверхностях поверхностное натяжение создает добавочное молекулярное давление внутри жидкости по сравнению с тем, которое испытывает жидкость с плоской поверхностью. Это давление, называют *капиллярным давлением* – P_K , оно направлено в сторону радиуса кривизны поверхности. Если поверхность мениска сферическая, то величина капиллярного давления определяется уравнением Лапласа

$$P_K = P_1 - P_2 = \frac{2\sigma}{r} \quad (10)$$

где σ - поверхностное натяжение на границе раздела двух фаз; P_1 и P_2 - давления в жидкости и контактирующей с ней фазе; r - радиус мениска.

Под вогнутым мениском ($r < 0$) жидкости давление в ней понижено по сравнению с давлением в соседней фазе: $P_1 < P_2$, $P_K < 0$. Под выпуклым

мениском $P_1 > P_2$, $P_K > 0$.

Капиллярное давление является причиной важных капиллярных явлений: самопроизвольного движения-жидкости (поднятия жидкостей при смачивании или опускания жидкостей при несмачивании твердых тел) в капиллярах и пористых телах (рис. 9) и конденсации в них пара.

Перемещение жидкости в капилляре, которое происходит вследствие того, что $P_1 < P_2$ или $P_1 > P_2$, идет до тех пор, пока гидростатическое давление столба жидкости (высотой h) не компенсирует капиллярное давление. В состоянии равновесия

$$(\rho_1 - \rho_2)gh = \frac{2\sigma_{1,2}}{r} \quad (11) \quad h = \frac{2\sigma_{1,2}}{rg(\rho_1 - \rho_2)} \quad (12)$$

где ρ_1 и ρ_2 - плотности жидкости 1 и газа 2 (или другой жидкости смешивающейся с 1); g - ускорение свободного падения; $\sigma_{1,2}$ - поверхностное натяжение на границе фаз 1 и 2 (например, вода-газ, вода-нефть, нефть-газ). Анализ уравнения показывает, что при прочих равных условиях высота капиллярного подъема смачиваемой жидкости увеличивается при уменьшении диаметра капилляра, при увеличении плотности контактируемой с жидкостью фазы, при увеличении поверхностного натяжения на границе раздела.

Движение жидкости в капиллярах может быть вызвано также разностью капиллярных давлений, возникающей в результате различной кривизны поверхности жидкости в капилляре переменного сечения. Поток жидкости направлен в сторону меньшего давления: для смачивающих жидкостей — к мениску с меньшим радиусом кривизны (рис. 10).



Рис. 10. Перемещение жидкости в капиллярах переменного сечения:
а - движение жидкости под действием разности капиллярных давлений; б - стягивающее действие капиллярного давления

Различие уровней жидкости, контактирующей со своим паром в капилляре и в сосуде, означает, что давление её насыщенного пара под этими двумя поверхностями неодинаково. Давление пара над вогнутым мениском

жидкости в капилляре меньше, чем над плоской поверхностью той же жидкости в сосуде. В результате этих различий пар, ненасыщенный в отношении плоской поверхности, может быть насыщенным или пересыщенным в случае контакта с вогнутой поверхностью в капилляре и конденсироваться, заполняя капилляр. Это явление называется *капиллярной конденсацией*.

Под действием капиллярных сил пористые породы впитывают жидкость (нефть, воду) и удерживают её в порах. Вследствие различия избирательности смачивания породы нефтью и водой на разделах фаз образуются мениски. Капиллярное давление, развиваемое мениском, оказывает большое влияние на движение нефти, воды и газа в пористой среде и на процессы вытеснения нефти водой (см. с.66). Схема вытеснения нефти водой из капилляров показана на рис.11.

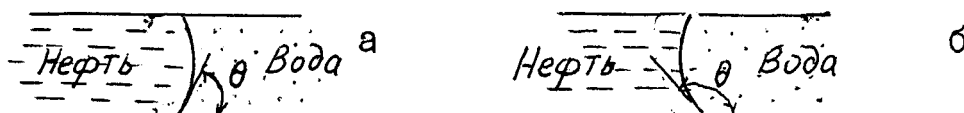


Рис. 11. Схема вытеснения нефти водой из капилляров
Поверхность породы: а -гидрофильная; б –гидрофобная.

Если вода смачивает породу, то капиллярное давление способствует вытеснению нефти водой. Если же порода лучше смачивается нефтью, то капиллярное давление препятствует вытеснению нефти водой. В этом случае необходимо принимать меры противодействия капиллярным силам, что и лежит в основе некоторых методов увеличения нефтеотдачи пластов. Капиллярные явления оказывают большое влияние и на процессы твердения вяжущих материалов, на прочность цементного камня и бетонов, на взаимодействие и продвижение буровых растворов в горных породах.

2. СОРБЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ

2.1. Адсорбция

Как и любая система, обладающая запасом свободной энергии, поверхность раздела фаз стремится к самопроизвольному уменьшению этой энергии. Для гетерогенных систем уменьшение свободной поверхностной энергии происходит уменьшением поверхностного натяжения путем адсорбции.

Адсорбция - это самопроизвольный процесс повышения концентрации газообразных и растворенных веществ на границе раздела фаз, вызванный избытком свободной поверхностной энергии и сопровождающийся её; понижением за счет снижения σ ($S=\text{const}$).

Концентрирование газов и растворенных веществ на границе раздела происходит в результате притяжения (поглощения) молекул, атомов или ионов из окружающей среды поверхностью вещества, обладающей нескомпенсированным силовым полем. Вещество, способное поглощать (адсорбировать) на своей поверхности другое вещество, называется *адсорбентом*, а вещество, которое поглощается - *адсорбтивом*.

В некоторых случаях молекулы поглощенного газа диффундируют вглубь поглотителя и распределяются по всему объему. Такой процесс называется *абсорбцией*. Адсорбция и абсорбция объединяются общим понятием *сорбции*. Адсорбция - это поверхностная сорбция, абсорбция - объемная сорбция. К сорбции относят и капиллярную конденсацию, заключающуюся в поглощении твердыми пористыми адсорбентами, газов и паров и конденсации их в порах.

В нефтепромысловой практике имеют место все сорбционные процессы, но наибольшее значение имеет адсорбция.

Адсорбционные явления имеют большое значение для технологии промывки и цементирования скважин. Твердая фаза буровых и тампонирующих растворов является хорошим адсорбентом. В качестве адсорбтивов выступают химические реагенты, вводимые в состав буровых и тампонирующих растворов для регулирования их технологических свойств.

Для адсорбции характерны следующие свойства:

1) термодинамическая обратимость, т.е. динамическое равновесие двух противоположных процессов - адсорбции и десорбции:

адсорбция $\Leftrightarrow$ десорбция

Десорбцией называют обратимый процесс перехода вещества из поверхностного слоя в объемную фазу;

2) экзотермичность процесса вследствие самопроизвольного взаимодействия между частицами адсорбента и адсорбтива;

3) малая энергия активации, а, следовательно, большая скорость протекания адсорбции.

Количественно величина адсорбции - Γ определяется избытком

адсорбтива в поверхностном слое по сравнению с его количеством в объеме фазы, отнесенным к единице площади поверхности адсорбента:

$$r = \frac{C_0 - C_P}{S}, \quad (13)$$

где C_0 и C_P - начальная и равновесная концентрации адсорбтива, моль;
 S - поверхность адсорбента, м^2 .

Если адсорбентом является твердое пористое тело, общую поверхность которого определить невозможно, то адсорбцию a относят к единице массы адсорбента m :

$$a = \frac{C_0 - C_P}{m} \quad (14)$$

При установлении равновесия в системе количество адсорбированного вещества в поверхностном слое находится в определенной зависимости от концентрации или парциального давления этого компонента в объеме и от температуры.

Адсорбцию чаще всего характеризуют зависимостью величины адсорбции от концентрации (или парциального давления) адсорбтива при постоянной температуре:

$$r = f(C_P) \text{ или } r = f(P_P) \text{ при } T = \text{const}$$

Эту зависимость называют *изотермой* адсорбции,

Адсорбция может идти на поверхностях раздела газ - раствор, жидкость - раствор, газ - твердое тело, раствор - твердое тело. Агрегатное состояние смежных фаз придает определенную специфику явлению адсорбции.

2.2. Адсорбция на границах раздела газ - раствор, жидкость - раствор

Поверхности раздела между газом и жидкостью или жидкостью и жидкостью образуются в пенах, в эмульсиях и газовых эмульсиях, в частности, в эмульсионных и аэрированных буровых растворах.

При растворении в жидкости какого-либо вещества в результате его адсорбции поверхностным слоем поверхностное натяжение жидкости меняется (увеличивается или уменьшается).

Количественная зависимость между величиной адсорбции и изменением поверхностного натяжения для разбавленных растворов

выражается уравнением Гиббса

$$r = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{\Delta\sigma}{\Delta C}, \quad (15)$$

где r - избыточная концентрация растворенного вещества на 1 м² поверхности раствора (удельная адсорбция); C - молярная концентрация раствора; R - универсальная газовая постоянная; T - абсолютная температура; $\Delta\sigma$ - изменение поверхностного натяжения раствора, соответствующее изменению концентрации ΔC . Величину $-\Delta\sigma$, характеризующую способность растворенного вещества уменьшать поверхностное натяжение и, следовательно, свободную энергию (при $S=\text{const}$), называют *поверхностной активностью*. Единицами измерения поверхностной активности являются Дж*м/моль или Н.м²/кмоль и 1 мН.м²/кмоль. Поверхностная активность является важнейшей адсорбционной характеристикой веществ, определяющей многие их свойства и области применения.

Из уравнения (15) следует, что если поверхностное натяжение уменьшается с увеличением концентрации ($\Delta\sigma/\Delta C < 0$), то $r > 0$, т.е. концентрация растворенного вещества в поверхностном слое больше, чем в объеме раствора.

Если же σ увеличивается с увеличением C ($\Delta\sigma/\Delta C > 0$), то $r < 0$, т.е. концентрация растворенного вещества в поверхностном слое меньше, чем в растворе. Увеличение концентрации растворенного вещества в поверхностном слое по сравнению с объемом называется *положительной адсорбцией* (или сокращенно - адсорбцией), а само вещество - *поверхностно-активным* (ПАВ); уменьшение концентрации - *отрицательной адсорбцией*, а растворенное вещество - *поверхностно-инактивным*.

Поверхностно-активные вещества должны обладать: 1) поверхностным натяжением меньше поверхностного натяжения растворителя, иначе самопроизвольное накопление вещества в поверхностном слое термодинамически невыгодно; 2) сравнительно малой растворимостью, так как в противном случае они стремились бы уйти с поверхности в глубь жидкости.

Поверхностно-активными веществами относительно воды являются многие органические соединения, молекулы которых содержат полярную функциональную группу (-ОН, -COOH, -NH₂, -SO₃H, -SH и др.) и неполярный углеводородный радикал. Таким образом, молекулы ПАВ имеют

двойственную природу (дифильные).

Подобные вещества содержатся и в нефтях: нафтеновые и жирные кислоты, фенолы, эфиры, металлопорфириновые комплексы, асфальтосмолистые вещества.

На поверхности раздела фаз дифильные молекулы ПАВ ориентируются таким образом, что их полярные группы погружаются в полярную жидкость (например, воду), а углеводородные радикалы выталкиваются в неполярную жидкость или в газ. Расположение адсорбированных молекул в адсорбционном поверхностном слое существенно зависит от их концентрации (рис. 12).

При низких концентрациях ПАВ в растворе и соответственно в адсорбционном слое гибкие углеводородные радикалы лежат на поверхности воды, так как между молекулами воды и радикалом существуют силы вандерваальсовского притяжения (рис. 12,а). С увеличением концентрации происходит сжатие адсорбционного слоя, углеводородные радикалы отрываются от воды, образуя агрегаты молекул (рис. 12,б),

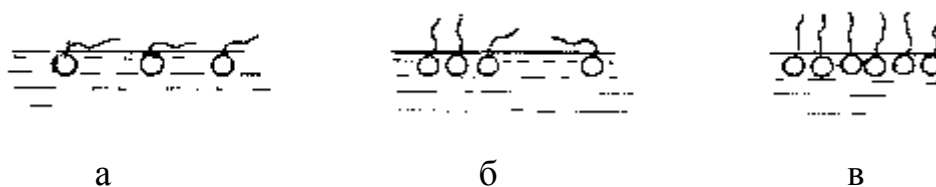


Рис. 12. Расположение молекул ПАВ в адсорбционном слое на границе раздела жидкость-газ:

а - при малых концентрациях; б - при средних концентрациях; в - в насыщенном мономолекулярном слое (о - полярная группа, ~ - радикал).

При большой концентрации молекулы ПАВ располагаются перпендикулярно к поверхности раздела, образуя мономолекулярный адсорбционный слой (рис. 12,в).

Зависимости поверхностного натяжения и величины адсорбции от концентрации растворённого ПАВ имеют вид графиков, представленных на рис. 13. Зависимость $\gamma=f(C)$ при постоянной температуре называется изотермой адсорбции Гиббса, а $\sigma=f(C)$ -изотермой поверхностного натяжения.

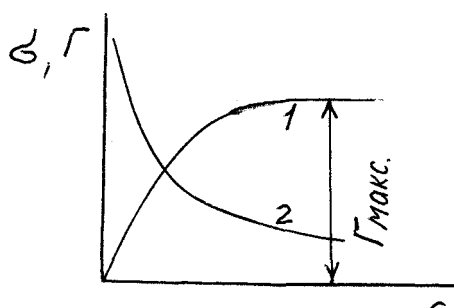


Рис. 13. Изотермы поверхностного натяжения (1) и адсорбции (2) ПАВ

По мере заполнения поверхностного слоя адсорбируемыми молекулами интенсивность уменьшения σ с увеличением концентрации ПАВ уменьшается и практически прекращается, когда адсорбция достигает максимального значения $\Gamma_{\text{макс}}$, соответствующего полному насыщению поверхности мономолекулярным слоем молекул ПАВ.

Поверхностная активность дифильных молекул ПАВ зависит от длины углеводородного радикала и природы полярной группы. Углеводородные радикалы выталкиваются из воды на поверхность, поэтому адсорбция ПАВ положительна.

Чем длиннее неполярная углеводородная цепь, тем в большей степени молекулы ПАВ вытесняются на поверхность и тем больше снижается поверхностное натяжение (рис. 14).

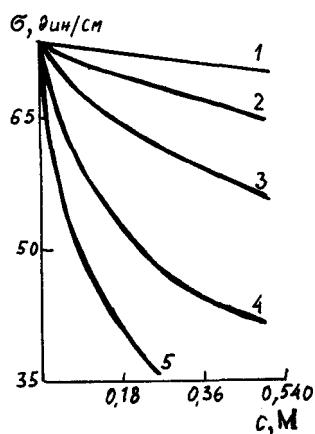


Рис. 14. Поверхностное натяжение растворов ПАВ - органических кислот:
1 - муравьиная; 2 - уксусная;
3 - пропионовая; 4 - масляная;
5 - изовалериановая

Выталкивание неполярного углеводородного радикала на поверхность происходит потому, что силы притяжения между молекулами воды и неполярным радикалом слабее, чем силы притяжения между молекулами воды.

Увеличение углеводородной цепи в гомологических рядах жирных кислот, спиртов, аминов на группу $-\text{CH}_2-$ увеличивает поверхностную

активность вещества в 3-3,5 раза (*правило - Дюкло-Траубе*).

Поверхностно-инактивные вещества должны иметь более высокое, чем у растворителя, поверхностное натяжение и высокую растворимость. В противном случае они накапливались бы у поверхности. Относительно воды поверхностно-инактивными веществами являются все неорганические электролиты: кислоты, щелочи, соли. Их ионы взаимодействуют с водой сильнее, чем молекулы воды между собой. Поэтому ионы электролита втягивают в объемную фазу сильнее, чем молекулы воды. В результате поверхностный слой обедняется электролитом, т.е. имеет место отрицательная адсорбция.

С увеличением концентрации неорганического электролита поверхностное натяжение раствора повышается (рис. 15). Но в связи с тем, что адсорбция отрицательная, увеличение концентрации в поверхностном слое отстает от роста её в объеме. Поэтому поверхностное натяжение раствора с увеличением концентрации поверхностно-инактивных веществ растет очень медленно.

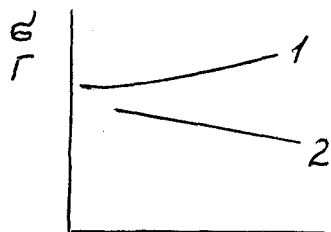
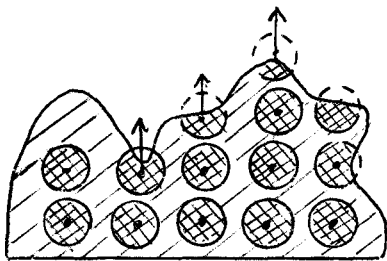


Рис. 15. Изотермы поверхностного натяжения (1) и адсорбции (2) поверхностно-инактивного вещества

2.3. Адсорбция на поверхности твердого тела

Адсорбция на поверхности твердого тела во многом аналогична адсорбции на поверхности жидкости. Однако адсорбция веществ на твердой поверхности происходит не из самой фазы, как это обычно бывает на жидких поверхностях, а из внешней среды. Другой важной особенностью твердой поверхности является то, что не все её участки обладают одинаковыми адсорбционными свойствами: на микровыступах, в трещинах поглощение идет лучше. Такие участки называются активными центрами. Активными центрами являются ребра и углы кристаллов. Это объясняется тем, что у угловых и выступающих молекул степень нескомпенсированности силового



поля больше, чем у остальных молекул поверхности (рис. 16).

Рис. 16. Схема поверхности твердого адсорбента

В зависимости от характера взаимодействия: адсорбтива с твердым адсорбентом различают физическую и химическую адсорбцию.

Физическая адсорбция (ее называют также молекулярной) вызывается ван-дер-ваальсовскими силами. Она обратима. Адсорбированные молекулы остаются некоторое время связанными с активными центрами, а за тем, совершая колебательное движение, могут выходить за пределы действия сил поверхностного слоя адсорбента и уходить в окружающую среду (десорбироваться). Адсорбционное равновесие - равновесие динамическое. Положение адсорбционного равновесия, как и для всех обратимых процессов, определяется принципом Ле-Шателье. Так, повышение температуры вызывает десорбцию, так как процесс адсорбции является экзотермическим ($\Delta H_{\text{адс}} = 10 \dots 40$ кДж/моль). Нередко физическая адсорбция предшествует хемосорбции.

Химическая адсорбция (хемосорбция) обусловлена взаимодействием адсорбтива с адсорбентом за счет химических сил (ионные, ковалентные, водородные связи). Хемосорбция сопровождается образованием на поверхности более или менее прочных химических соединений, а, следовательно, и высокими тепловыми эффектами ($\Delta H_{\text{адс}} = -40 \dots 400$ кДж/моль). Поэтому хемосорбция обычно необратима.

2.3.1. Адсорбция газов

Адсорбцию на границе твердое тело-газ следует учитывать в процессах добычи природного газа, а также при использовании воздуха и газа для очистки скважин от выбуренной породы.

Величина адсорбции определяется уравнением Лэнгмюра, при выводе которого он исходил из следующих положений:

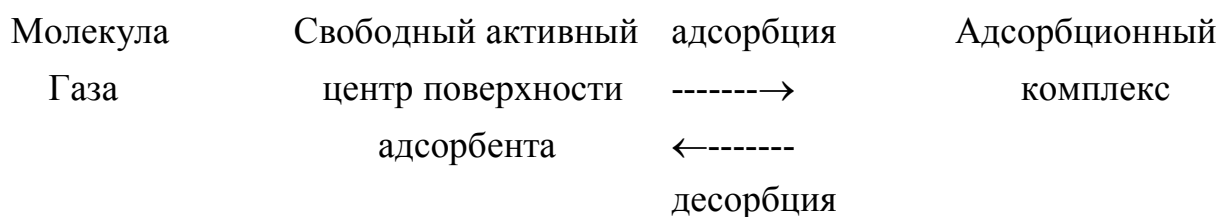
1. Адсорбция молекул происходит не на всей поверхности адсорбента, а только на определенных её участках - активных центрах.

2. Каждый активный центр энергетически эквивалентен и может взаимодействовать только с одной молекулой адсорбтива, поэтому на адсорбенте образуется мономолекулярный слой адсорбтива, который экранирует поверхность адсорбента.

3. Адсорбированные молекулы не взаимодействуют друг с другом.

4. Адсорбция молекул обратима.

Схема процесса адсорбции газа может быть представлена в следующем виде.



При постоянной температуре адсорбционное равновесие характеризуется равенством скоростей адсорбции и десорбции: $V_a = V_d$. Скорость адсорбции газа пропорциональна его давлению числу столкновений молекул с поверхностью адсорбента, т.е. парциальному давлению газа и концентрации (числу) незанятых свободных активных центров на поверхности адсорбента - А:

$$v_0 = K_a P A, \quad (16)$$

где K_a - константа скорости адсорбции.

Количество активных незанятых центров определяет количество вещества, которое может поглотиться поверхностью. Поэтому А можно представить как разность между максимально возможной адсорбцией – $\Gamma_{\text{макс}}$ (когда поверхность полностью заполнена молекулами адсорбтива) и количеством уже адсорбированного вещества Γ при данных условиях, т.е. $A = \Gamma_{\text{макс}} - \Gamma$.

Следовательно,

$$v_a = K_a P (\Gamma_{\text{макс}} - \Gamma) \quad (17)$$

Скорость десорбции газа зависит от фактической величины адсорбции Γ , поэтому

$$v_g = k_g \Gamma \quad (18)$$

где k_g - константа скорости десорбции.

При адсорбционном равновесии

$$K_a P(r_{\text{макс}} - r) = K_g r \quad (19)$$

Обозначив отношение K_a/K_g через b , получим уравнение изотермы адсорбции Лэнгмюра, выражающее зависимость адсорбции от давления:

$$\Gamma = \Gamma_{\text{макс}} \frac{bP}{1 + bP} \quad (20)$$

где b - константа, зависящая от силы взаимодействия между адсорбционными центрами и адсорбированными молекулами, т.е. от природы адсорбента и адсорбтива.

Уравнение адсорбции Лэнгмюра позволяет вычислить количество вещества, адсорбированного на единице поверхности адсорбента.

Достоинство этого уравнения заключается в том, что оно в отличие от уравнения Гиббса не содержит значение σ , которое не поддается прямому определению для твердых поверхностей. Уравнение (20) справедливо и для адсорбции на границах раздела газ-жидкость, жидкость-жидкость.

Уравнению Лэнгмюра соответствует изотерма адсорбции (рис. 19а), по форме аналогичная изотерме Гиббса.

При малых давлениях или концентрациях, когда $C \rightarrow 0$, величиной bP в знаменателе можно пренебречь, тогда $\Gamma = \Gamma_{\text{макс}} bP$, т.е. в области низких давлений или концентраций количество адсорбированного газа растет пропорционально давлению (участок изотермы I).

При больших давлениях и концентрациях можно пренебречь единицей как малой величиной в знаменателе уравнения, тогда $\Gamma = \Gamma_{\text{макс}}$, т.е. количество адсорбированного газа достигает максимальной величины и от давления (или от концентрации) не зависит (участок изотермы III).

Уравнение Лэнгмюра справедливо для мономолекулярной адсорбции на адсорбенте с энергетически эквивалентными адсорбционными центрами. Однако реальные поверхности твердых тел, как правило, не обладают таким свойством, особенно в случае пористых тел. В этом случае адсорбция на поверхности твердого тела описывается эмпирическим уравнением Г. Фрейндлиха

$$\frac{x}{m} = \beta \cdot P^{1/n} \quad (21)$$

где x - количество адсорбированного газа; m - масса адсорбента; P - равновесное давление или концентрация адсорбтива;

β и n - постоянные величины.

Логарифмируя формулу, получают уравнение прямой:

$$\lg \frac{x}{m} = \lg \beta + \frac{1}{n} \lg P \quad (22)$$

При графическом построении зависимости $\lg \frac{x}{m} = f(\lg P)$ находят постоянные β и n (рис. 17).

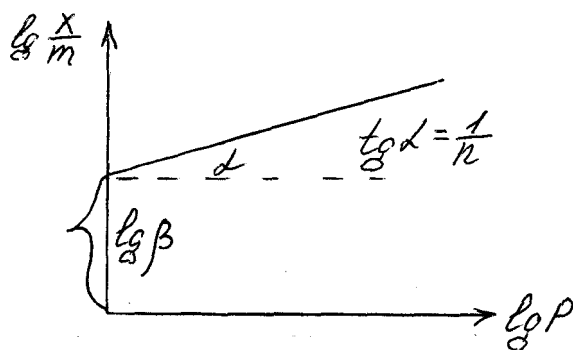


Рис. 17. Изотерма адсорбции Фрейндлиха в логарифмических координатах.

Величина $1/n$ обычно колеблется в пределах от 0,1 до 0,9, а величина β от 2 до 25.

Уравнение Фрейндлиха широко используется для практических целей при инженерных расчетах.

Однако уравнение Фрейндлиха применимо только при малых и средних давлениях, в то время как уравнение Лэнгмюра хорошо описывает адсорбцию для всех давлений.

Вывод уравнений основан на том, что адсорбтив располагается на адсорбенте мономолекулярным слоем, т.е. толщиной в одну молекулу. Однако, как показали практические исследования в ряде случаев на пористых адсорбентах, особенно при больших концентрациях, возможно образование нескольких адсорбционных слоев (рис. 18).



Рис. 18. Схема строения полимолекулярного слоя по теории БЭТ

Такая многослойная адсорбция называется *полимолекулярной*. Общая теория полимолекулярной адсорбции разработана С. Брунауэром, П. Эмметом и Д. Теллером (сокращено теория БЭТ). По этой теории изотермы адсорбции имеют S - образную форму (рис. 196),

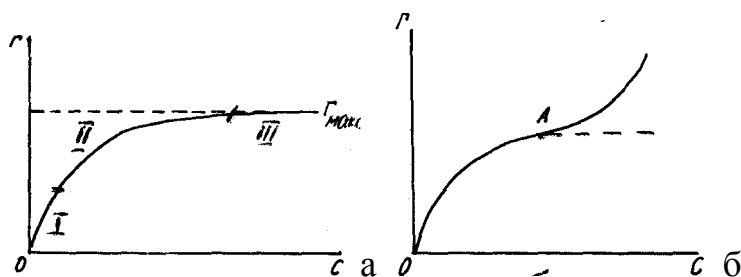


Рис. 19. Изотермы адсорбции газов: а -Ленгмюра; б -БЭТ

Нижняя часть (ОА) кривой отвечает образованию монослоя и, следовательно, соответствует изотерме Ленгмюра. Участок АВ характеризует образование последующих адсорбционных слоев.

Нахождение точки перехода от монослойности к полислойности (точка А на рис. 18б) дает возможность рассчитать величину $r_{\text{МАКС}}$, отвечающую плотнейшей упаковке молекул в мономолекулярном слое адсорбтива. Знание этой величины и размеров молекулы дает возможность рассчитать удельную поверхность пористых адсорбентов (цемента, глинистых минералов, выбуриваемых пород, утяжелителей буровых растворов и т.д.), что имеет весьма важное практическое значение:

$$S_{\text{уд}} = r_{\text{МАКС}} \cdot N_A \cdot \omega \quad (23)$$

где $r_{\text{МАКС}}$ - предельная адсорбция; N_A - число Авогадро; ω - площадь, занимаемая одной молекулой адсорбента.

Изотермы, аналогичные полимолекулярной адсорбции (рис. 18б), наблюдаются и при адсорбции, сопровождающейся капиллярной конденсацией, которая происходит в мелких порах адсорбента. Капиллярная конденсация начинает проявляться при определенной степени заполнения адсорбента или при определенном значении давления пара, характерном для данной системы. Капиллярная конденсация не связана с адсорбцией, она происходит вследствие взаимодействия молекул только адсорбтива.

Адсорбция, кроме внешних условий (P , T , C) зависит от природы адсорбента и адсорбтива, от их взаимного сродства. Чем сильнее взаимодействие адсорбент-адсорбтив, тем больше величина адсорбции при тех же равновесных давлениях или концентрациях. Сродство адсорбтива к адсорбенту тем сильнее, чем больше их склонность к образованию связей одной природы, например, к дисперсионному взаимодействию, или к диполь-дипольному, или к образованию водородных связей. Так, поверхность сажи склонна к дисперсионным взаимодействиям. Поверхности ионных кристаллов имеют большое сродство к соединениям, молекулы которых

обладают диполями. На поверхности оксидов металлов обычно имеются гидроксильные группы, которые способны образовывать водородные связи. Поэтому их поверхности прочно удерживают воду, спирты, амины и др.

Величина адсорбции зависит и от сил взаимодействия между молекулами адсорбтива. Чем оно больше, тем слабее взаимодействие адсорбент-адсорбтив, соответственно изменяется величина при мономолекулярной адсорбции. При полимолекулярной адсорбции величина адсорбции может увеличиться с усилением взаимодействия между молекулами адсорбтива. При значительных силах сцепления между молекулами адсорбтива конденсация адсорбированного вещества на поверхности наступает при меньших давлениях, чем для веществ с малыми силами взаимодействия между молекулами. На одном и том же адсорбенте лучше адсорбируются те газы, у которых выше молекулярная масса, которые легче сжимаются, т.е. температура кипения которых выше. Этим, например, обусловлена адсорбция на поверхности твердых тел из воздуха главным образом водяных паров, что создает благоприятные условия для развития коррозионных процессов.

Пары молекул воды адсорбируются на всех глинистых материалах, причем физическая адсорбция сопровождается хемосорбцией, а в случае минералов с подвижной кристаллической решеткой (типа монтмориллонита) сильным набуханием. Пары неполярных молекул (CO_2 , углеводородов) адсорбируются лишь на внешней поверхности частиц глин.

Свойства молекул адсорбтива в граничном слое отличаются от таковых в объемных условиях, в которых они взаимодействуют только друг с другом. Адсорбированные молекулы в значительной степени теряют присущую им в объеме подвижность. Поэтому в зависимости от насыщенности адсорбционного слоя, количества слоев и характера связей с адсорбентом молекулы адсорбтива могут находиться в виде особого состояния двумерного газа, жидкости или твердого тела.

2.3.2. Адсорбция из растворов

Адсорбция на границах раздела твердое тело-жидкость имеет место в пластах, содержащих нефть, на твердых частицах буровых растворов и цементов. Жидкая фаза редко бывает чистой. Она состоит из собственной

жидкости, а также растворенных в ней молекул или ионов других веществ.

Адсорбция из растворов в основном походит на адсорбцию газов и паров. Однако она осложняется наличием растворителя, который также может адсорбироваться твердым телом. Поэтому адсорбция растворенных веществ меньше адсорбции газов и идет медленнее. Это объясняется тем, что убыль концентрации в слое, прилегающем к поверхности адсорбента, восполняется за счет диффузии, которая в жидкостях протекает медленнее, чем в газах. С повышением температуры величина адсорбции из растворов падает в меньшей степени, чем в случае адсорбции газов.

На границе твердое тело - раствор различают два вида адсорбции: молекулярную адсорбцию неэлектролитов (или слабых электролитов) и адсорбцию электролитов.

2.3.2.1. Молекулярная адсорбция

Молекулярная адсорбция из разбавленных растворов подчиняется уравнениям Лэнгмюра (20) и Фрейндлиха (21), в которых парциальное давление заменено равновесной концентрацией растворенного вещества:

$$r = r_{\text{МАКС}} \frac{bc}{1 + bc}; \quad r = \beta \cdot c^{1/n} \quad (24)$$

Адсорбция на твердых поверхностях из растворов зависит от характера смачивания поверхности растворителем. Это является результатом конкуренции за центры адсорбции на поверхности адсорбента молекул растворенного вещества и молекул растворителя. Если растворитель хорошо смачивает поверхность твердого тела, следовательно, он сильно понижает поверхностное натяжение на границе с твердой фазой, поэтому происходит преимущественная адсорбция молекул растворителя. Если же растворитель плохо смачивает твердую поверхность, то молекулы растворителя на ней почти не адсорбируются, и на поверхности остается достаточно места для адсорбции растворенного вещества.

Все неполярные гидрофобные вещества (уголь, парафин) лучше адсорбируют поверхностно-активные вещества из водных растворов и слабо из неполярных из малополярных жидкостей. Гидрофильные вещества (силикагель, глины) лучше адсорбируют ПАВ из неполярных или слабо полярных жидкостей. Поэтому они применяются для очистки различных

фракций нефтей и нефтепродуктов.

Адсорбция ПАВ на твердой поверхности изменяет ее природу. Так, если гидрофильную поверхность обработать водным раствором ПАВ, то его молекулы ориентируются полярными группами к поверхности, а углеводородными радикалами в воздух. Если адсорбционное взаимодействие достаточно прочно, то поверхность вещества приобретает гидрофобные свойства. Капля воды на такой поверхности образует тупой угол, т.е. поверхность не смачивается водой (рис. 19).

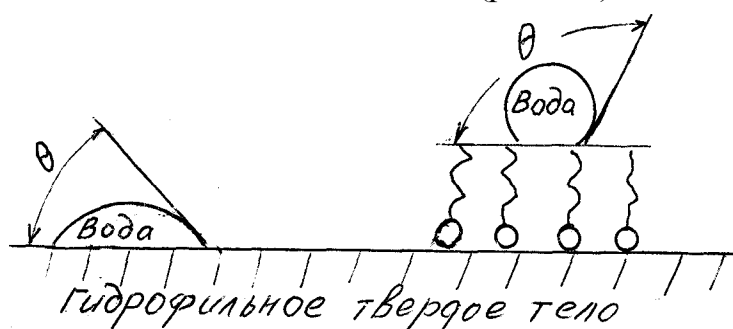


Рис. 19. Гидрофобизация поверхности

Адсорбция ПАВ из водных растворов зависит от их природы. С увеличением длины углеводородного радикала адсорбируемость ПАВ на твердой поверхности различна: из водных растворов на гидрофобных адсорбентах растет в соответствии с правилом Траубе, из неполярных растворителей на гидрофильных адсорбентах падает (обращение правила Траубе).

Большое значение для адсорбции имеет соответствие поперечного сечения пор адсорбента и молекул адсорбтива. С увеличением размера молекул адсорбтива адсорбция на адсорбентах с узкими порами падает.

В конечном счете адсорбция из растворов на твердых поверхностях зависит от природы адсорбента, адсорбтива и растворителя. Эта зависимость определяется правилом уравнивания полярности П.А. Ребиндера:

Вещество С может адсорбироваться на поверхности раздела фаз А и В, если оно в результате своего присутствия в поверхностном слое будет уравнивать полярности этих фаз.

Полярность характеризуется диэлектрической проницаемостью ϵ . Следовательно, адсорбция С будет идти при соблюдении условия

$$\epsilon_A > \epsilon_C > \epsilon_B \text{ или } \epsilon_A < \epsilon_C < \epsilon_B.$$

Из правила Ребиндера вытекает: 1) чем больше разность полярности между растворимым веществом и раствором, т.е. чем меньше растворимость

растворенного вещества, тем лучше оно адсорбируется; 2) чем ближе по своей природе адсорбент к растворителю, тем меньше адсорбируется растворенное вещество из этого растворителя. Выравнивание полярностей фаз (адсорбента и растворителя) происходит при определенной ориентации молекул ПАВ на межфазной границе (рис. 20).

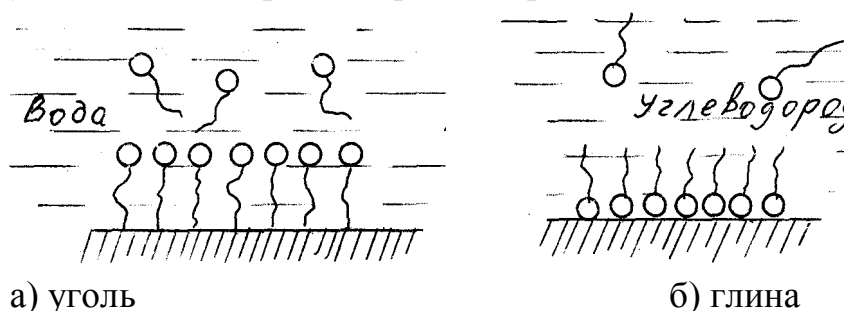


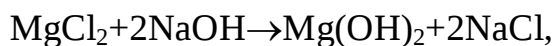
Рис. 20. Ориентация молекул ПАВ на границе твердое тело-раствор:
 а - неполярный адсорбент - полярный растворитель;
 б - полярный адсорбент - неполярный растворитель.

2.3.2.2. Адсорбция электролитов

Сильные электролиты в водных растворах практически полностью диссоциированы на ионы, поэтому адсорбент поглощает не молекулы, а ионы. Поглощение сильных электролитов из водных растворов на твердых адсорбентах называется *ионной адсорбцией*.

Ионы обычно адсорбируются на поверхностях, построенных из ионов (с ионной кристаллической решеткой) и из полярных молекул, т.е. на гидрофильных адсорбентах. С повышением температуры скорость ионной адсорбции возрастает. Эти факты указывают на то, что при поглощении ионов протекает хемосорбция, сопровождающаяся образованием поверхностных химических соединений. Поэтому адсорбция ионов часто носит необратимый характер. Характерной особенностью ионной адсорбции является избирательность, которая выражается в способности твердой поверхности адсорбировать ионы одного типа: катионы или анионы. Избирательность определяется природой адсорбента и адсорбируемых ионов. Правила избирательной адсорбции сформулированы Н.П. Песковым и К. Фаянсом. Согласно первому правилу: *на твердой поверхности преимущественно адсорбируются ионы, имеющие общую с данной поверхностью группировку (или изоморфную с ней)*.

Поэтому на осадке гидроксида магния, полученном по реакции



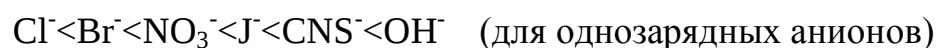
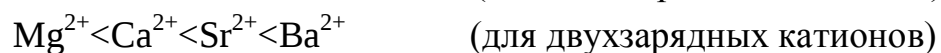
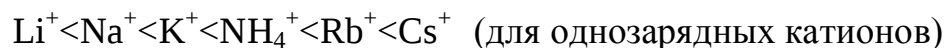
проводимой при избытке MgCl_2 , будут адсорбироваться ионы Mg^{2+} или OH^- , но не ионы Na^+ или Cl^- . Такую адсорбцию можно рассматривать как кристаллизацию, т.е. достройку кристаллической решетки адсорбента. Поверхность полярных адсорбентов в растворах электролитов обладает электрическим зарядом, возникающим в результате поверхностной диссоциации ионогенных групп адсорбента или избирательной адсорбции. Влияние заряженной поверхности на ионную адсорбцию определяется вторым правилом Пескова-Фаянса: *на твердой поверхности адсорбируется тот ион, знак которого противоположен по знаку поверхности и который может образовывать с одним из ионов решетки мало растворимое соединение.*

Ионы электролитов, имеющие противоположный знак заряда по отношению к зарядам на поверхности, не адсорбируются, но вследствие наличия сил электростатического притяжения остаются вблизи адсорбированных ионов, образуя с ними так называемый двойной электрический слой.

Адсорбционная способность ионов существенно зависит от их природы, заряда, радиуса и степени гидратации.

Чем больше заряд иона, тем лучше он адсорбируется. Из ионов одинакового заряда лучше адсорбируется ион наибольшего радиуса, так как такой ион сильнее поляризуется и, следовательно, лучше притягивается к полярной поверхности адсорбента. Кроме того, с увеличением радиуса уменьшается степень его гидратации. А это также усиливает адсорбцию, так как гидратная оболочка ослабляет электростатическое притяжение,

Гидратированные ионы, расположенные в порядке возрастания адсорбционной способности, образуют так называемые *лиотропные ряды*:



Разновидностью ионной адсорбции является *ионообменная адсорбция*. Она заключается в том, что твердый адсорбент, практически не растворимый в воде, поглощает из раствора ионы одного знака (катионы или анионы) и вместо них для сохранения электронейтральности выделяет в раствор

эквивалентное количество других ионов того же знака (рис. 21).

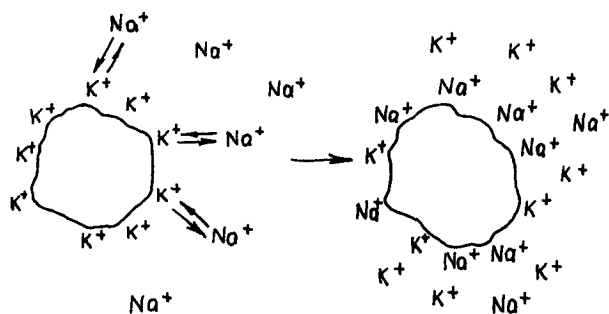
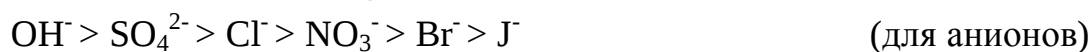
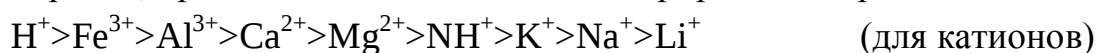


Рис. 21. Схема ионообменной адсорбции

Обменная адсорбция ионов очень похожа на обменные ионные химические реакции, но только протекающие на поверхности твердой фазы. Если при обменной адсорбции взамен поглощаемого иона нейтральной соли (NaCl , KCl , KNO_3 , Na_2SO_4) адсорбент отдает в раствор эквивалентное количество ионов H^+ или OH^- , такая адсорбция называется *гидролитической*. Так, глинистые минералы могут участвовать в гидролитической адсорбции своими H^+ - ионами. Поэтому обменная адсорбция может сопровождаться изменением pH среды.

Как и всякая химическая реакция обмена, ионная адсорбция обратима и подчиняется закону действия масс. Ионы, поглощенные адсорбентом, можно десорбировать введением раствора, содержащего ион, который способен вступить в реакцию обмена с этим ионом.

Е.К. Гедройц установил, что по способности к взаимному обмену (по вытесняющей способности катионы и анионы располагаются в определенном порядке, практически не зависящем от природы адсорбента:



Скорость ионной адсорбции определяется скоростью диффузии ионов через слой раствора. Количественно обменная адсорбция описывается уравнением изотермы Б.П. Никольского

$$\frac{Z_1 \sqrt[r_1]{}}{Z_2 \sqrt[r_2]{}} = k \frac{Z_1 \sqrt[c_1]{}}{Z_2 \sqrt[c_2]{}}, \quad (25)$$

где r_1 и r_2 - количества поглощенных ионов, моль/г; C_1 и C_2 - равновесные концентрации или активности обменивающихся ионов в растворе; Z_1 и Z_2 - заряды ионов; K - константа обмена, которая определяет соотношения ионов в поглощенном состоянии при заданной концентрации в растворе.

Адсорбенты, способные к ионному обмену, носят общее название - *иониты*.

Различают процессы *катионного* и *анионного обмена*; соответственно иониты называют *катионитами* и *анионитами*. Существуют иониты, которые в зависимости от условий обменивают катионы либо анионы. К обмену ионами способны многие природные горные породы (глауконит, бентониты, цеолиты, глины), искусственные и синтетические вещества (силикагель, сульфоугли, ионообменные смолы),

Обменная адсорбция играет большую роль при бурении, поскольку разбурываемые породы и глины, входящие в состав буровых растворов, содержат так называемый "поглощающий комплекс". Поглощающий комплекс - та часть глины, которая удерживает ионы в обменном состоянии. С точки зрения химического состава он представляет собой смесь нерастворимых в воде глинистых минералов (алюмосиликатов), органических и органоминеральных веществ и содержат катион, способный участвовать в обмене на другие катионы. В поглощающем комплексе глин, преобладает Na^+ или Ca^{2+} , реже K^+ или Mg^{2+} . Если в поглощающем комплексе глин преобладает Na^+ , то они при избытке воды разбухают. Таким образом, добавляя в промывочные жидкости тот или иной электролит (например, Na_2CO_3 , Na_3PO_4 , CaCl_2 и др.), можно изменить их свойства. Используя ионный обмен, можно регулировать такие свойства буровых растворов, как pH, вязкость, стабильность, изменять растворимость в них минералов, гидрофильность глинистых частиц и т.д. Ионный обмен при использовании буровых растворов существенно влияет на устойчивость и деформацию горных пород.

Способность глин и других адсорбентов к обмену ионов количественно характеризуется *обменной емкостью*. Обменная емкость измеряется числом миллиграмм-эквивалентов (мг.экв) ионов, обменившихся при контакте раствора с 100 г адсорбента. Различные глинистые минералы обладают разной объемной емкостью: наибольшую имеют монтмориллонитовые глины (80-150 мг.экв), а самую низкую - каолиновые (3-19 мг.экв).

Процессы ионного обмена играют важную роль в природе. Они определяют состав природных вод, почв, грунтов, соотношение некоторых химических элементов в земной коре. Иониты применяют для умягчения и полной деминерализации природных вод и очистки сточных вод.

Адсорбционные примеси из растворов применяются в нефтеперерабатывающей, текстильной, пищевой, энергетической, металлургической, горнодобывающей и других отраслях промышленности.

В нефтеперерабатывающей промышленности адсорбенты широко используют для очистки нефтепродуктов, как катализаторы в процессах каталитического крекинга. Цеолиты являются хорошими молекулярными ситами, с помощью которых разделяют молекулы разного размера (например, выделяют п-парафиновые углеводороды из бензиновых и керосиновых фракций нефтей).

2.4. Адсорбция из смесей. Хроматография

Нефть и природные газы представляют собой сложную смесь различных компонентов. Для выделения тех или иных компонентов из подобной сложной смеси часто используют явление адсорбции. Установлено, что при адсорбции из смеси каждый компонент адсорбируется в меньшем количестве, чем взятый отдельно при том же давлении (для газов) или той же концентрации (для жидкостей). Адсорбирующиеся вещества взаимно понижают адсорбцию друг друга. При этом, чем лучше вещество адсорбируется в чистом виде, тем лучше оно адсорбируется и из смеси.

Закономерности, наблюдающиеся при адсорбции из смесей, лежат в основе метода хроматографии, которая приобрела широкое применение в процессах очистки, разделения и анализа сложных смесей различных химических соединений, в том числе нефтей, нефтепродуктов и природных газов.

Адсорбционная хроматография была открыта в 1903 году русским ботаником и химиком М.С. Цветом, который использовал ее для разделения окрашенных компонентов хлорофилла. Отсюда происходит название метода - хроматография, т.е. цветопись (греческое "хромос" - цвет, "графо" - пишу). Однако этот метод применим и для бесцветных веществ.

Хроматография - физико-химический метод разделения компонентов смесей газов, паров, жидкостей или растворимых веществ сорбционными методами в динамических условиях. Эти условия осуществляются при прохождении под влиянием какого-либо воздействия разделяемой смеси (подвижная фаза) через колонку со слоем сорбента (неподвижная фаза). Так

как различные компоненты адсорбируются по-разному, то это приводит к их разделению: сильнее адсорбирующиеся компоненты задерживаются, а слабее адсорбирующиеся уносятся вперед в направлении движения смеси (рис. 22).

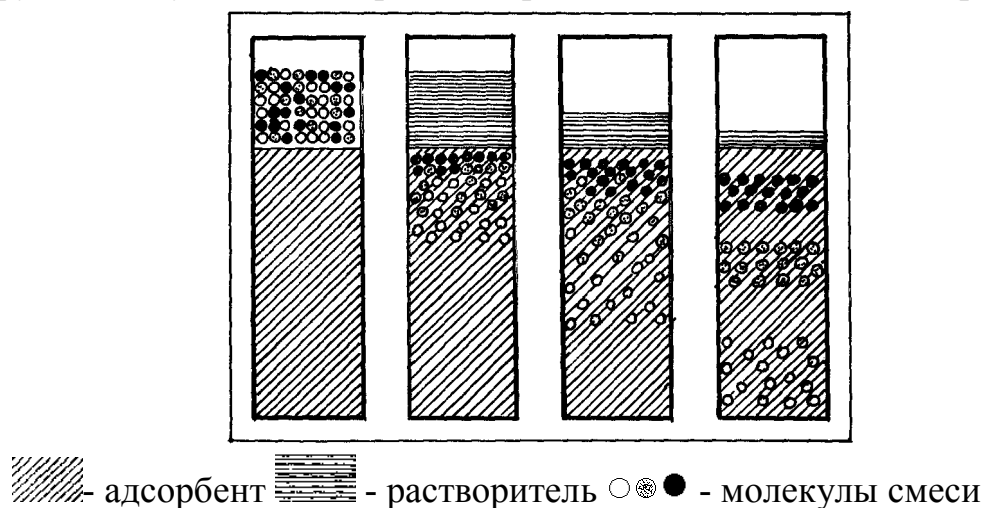


Рис. 22. Схема хроматографического адсорбционного анализа

В зависимости от способа перемещения разделяемой смеси вдоль слоя сорбента различают следующие варианты хроматографии: фронтальный, проявительный и вытеснительный.

При *фронтальном варианте* смесь компонентов А+Б непрерывно пропускается через хроматографическую колонку с сорбентом. Вначале вследствие меньшей адсорбции компонента Б достигается распределение компонентов, представленное на рис. 23а. После насыщения сорбента веществом Б, при дальнейшем пропускании смеси, из колонки начинает выходить этот компонент. Затем, когда сорбент полностью насытится и следующим компонентом А, из колонки начнет выходить смесь компонентов А и Б. При фронтальном варианте можно выделить в чистом виде только наиболее сорбируемое вещество. Поэтому этот вариант применяют преимущественно для отделения продукта от примесей, которые сильно сорбируются, например, для отделения смол от нефти и нефтепродуктов.

При *проявительном варианте* в колонку вводится порция смеси компонентов А+Б, которые располагаются вдоль колонки в соответствии с их сорбируемостью. Затем через сорбент пропускают непрерывный поток проявителя (растворитель или газ-носитель) В, сорбирующегося слабее, чем компоненты смеси. Проходя через слой, содержащий сорбированные компоненты А и Б, проявитель постоянно вымывает из него оба компонента, но преимущественно наименее сорбирующийся компонент смеси. Поэтому после добавления проявителя в слое сорбента происходит смещение

компонентов Б и четкое разделение зон А и Б (рис. 23б) При дальнейшем пропускании проявителя В эти зоны перемещаются в нижнюю части колонки и, наконец, происходит непрерывный отбор индивидуальных десорбированных компонентов А и Б, отделенных друг от друга чистым проявителем. Этот вариант получил наиболее широкое применение. Он позволит разделить все компоненты и проанализировать смесь.

При *вытеснительном варианте* в колонку вводят порцию смеси А и Б с помощью сильнее сорбирующего вещества (вытеснитель Д) вытесняют ранее сорбированные компоненты А и Б. В качестве вытеснителя для вытеснения легких н-алканов используют более тяжелые н-алканы, для десорбции ароматических и гетероатомных компонентов нефтепродуктов применяют бензол, спирто-бензольные смеси, ацетон, хлороформ и т.д. Вытеснение сорбированных веществ из сорбента происходит в соответствии с их избирательной сорбируемостью. Вытеснитель Д вытесняет компонент А, который, в свою очередь вытесняет наименее сорбируемый компонент Б. Через некоторое время в колонке достигается разделение компонентов, показанное на рис. 23в.

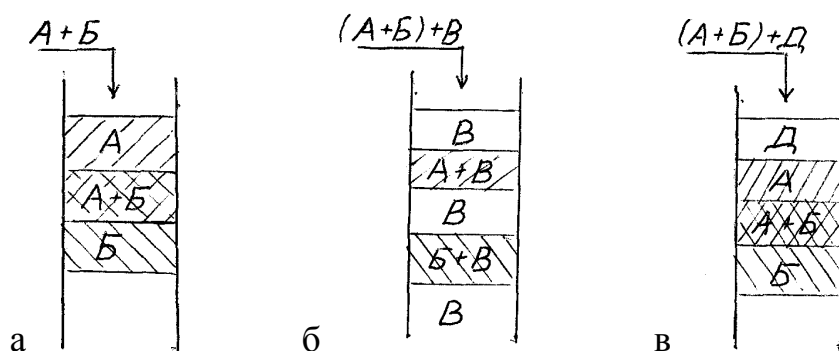


Рис. 23. Варианты хроматографии: а - фронтальный вариант;
б - проявительный вариант; в - вытеснительный вариант

При вытеснительном варианте можно получить в чистом виде оба компонента. Первый из колонки отделяется компонент Б, затем компонент А. Между первой и последующей зоной компонентов образуется промежуточная зона, содержащая смесь двух соседних компонентов. Недостаток этого варианта заключается в том, что полное разделение компонентов А и Б невозможно.

В зависимости от природы взаимодействия, обуславливающей распределение компонентов между подвижной и неподвижной фазами, различают следующие основные виды хроматографии - адсорбционную и

распределительную.

Адсорбционная хроматография основана на различии сорбируемости разделяемых веществ твердым адсорбентом. Продвижение разделяемых веществ вдоль колонки с адсорбентом происходит в результате непрерывных процессов их адсорбции и десорбции вследствие конкуренции между адсорбентом и промывающей жидкостью или газом.

В качестве адсорбентов обычно используют оксид алюминия, силикагель, активированный уголь, природные и синтетические цеолиты. При использовании цеолитов адсорбционную хроматографию называют *молекулярно-ситовой*. Такое название объясняется тем, что цеолиты имеют поры одинаковых размеров, близких к размерам молекул газообразных и жидких веществ. Компоненты смесей, молекулы которых могут проникать в поры цеолитов, адсорбируются, а компоненты, молекулы которых больше размера пор цеолитов, остаются несорбированными. Используя цеолиты с различными размерами пор, удастся четко разделять газообразные и жидкие смеси.

Адсорбционная хроматография широко используется в промышленности для сушки газов, очистки газов от сероводорода, очистки нефтепродуктов от смолистых веществ. На твердых адсорбентах проводят также разделение газов. С помощью молекулярных сит можно количественно отделить Б-алканы от разветвленных алканов, аренов и нафтен.

Адсорбционная хроматография находит применение и для анализа смесей.

Разновидностью адсорбционной хроматографии является ионообменная хроматография. Она основана на процессе ионного обмена между раствором и адсорбентом-ионообменником. В этом случае в верхней части колонки с адсорбентом обмениваются наиболее интенсивно адсорбируемые ионы, затем менее интенсивно адсорбируемые и т.д. В результате происходит послойное выделение ионов из раствора. Таким образом, обмен ионами сочетается с избирательностью адсорбции.

Распределительная хроматография. В этом методе в качестве неподвижной фазы используют пропитанный высококипящим растворителем твердый пористый носитель, который помещают в трубку (колоночная хроматография). Вязкий растворитель (высококипящие углеводороды, сложные эфиры, полисилоксаны и др.) располагается на носителе или на

стенках капилляра (капиллярная хроматография) в виде тонкой прочной удерживающейся пленки. В колонку (или капилляр) вводят разделяемые вещества и пропускают ток второго несмешивающегося с первым растворителя или газа-носителя.

Благодаря различной растворимости веществ в обоих растворителях (фазах) в соответствии с коэффициентом распределения в колонке устанавливается равновесие. Непрерывно протекающая через колонку чистая подвижная фаза извлекает из смеси вещество и переносит его на неподвижную фазу. Многократные повторения этого процесса приводят к разделению смеси веществ на различные зоны. Этот метод получил наибольшее применение для анализа различных смесей. Авторы метода А. Мартин и Р. Синдж удостоены за его разработку Нобелевской премии.

В соответствии с агрегатным состоянием подвижной и неподвижной фаз хроматографические методы делятся на 4 группы (табл.2)

Наибольшее применение при исследовании нефтей, газов и нефтепродуктов в настоящее время получила газовая хроматография, которая объединяет газо-адсорбционный и газо-жидкостной методы. Применение этих методов в анализе, контроле и автоматизации производств осуществляется с помощью приборов, называемых *хроматографами*, в большинстве из которых реализуется проявительный вариант хроматографии.

Таблица 2

Классификация хроматографических методов по агрегатному состоянию подвижной и неподвижной фаз

Неподвижная фаза	Подвижная фаза	Название метода	Применение в нефтехимии и нефтепереработке
------------------	----------------	-----------------	--

Твердая (адсорбент)	Жидкая	Жидкостная адсорбционная хроматография	Выделение и анализ нефтяных смол, ароматических углеводородов. Очистка нефтепродуктов от этих компонентов
	Газообразная	Газо-адсорбционная хроматография	Анализ углеводородных, атмосферных, выхлопных газов, легких углеводородов. Отделение жидких углеводородов из газообразных смесей.
Жидкая	Жидкая	Жидкостная распределительная хроматография	Анализ и разделение высококипящих соединений
	Газообразная	Газожидкостная хроматография	Анализ и разделение газообразных, жидких и твердых веществ

Принципиальная схема газового хроматографа представлена на рис. 24.

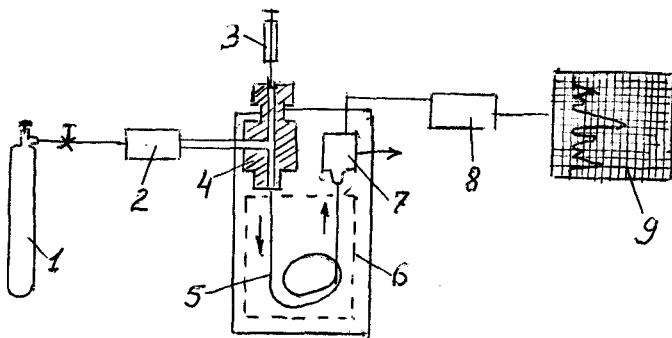


Рис. 24. Схема газового хроматографа:

1 - баллон со сжатым газом; 2 - блок подготовки газов; 3 - микрошприц; 4 - испаритель; 5 – колонка; 6 - термостат; 7 –детектор; 8 - усилитель; 9 - регистратор.

Газ-носитель из баллона 1 поступает в блок подготовки газов 2, где происходит его очистка, устанавливается объемная скорость и давление. В качестве газа-носителя используют гелий, азот, аргон, диоксид углерода. В обогреваемый до температуры выше кипения исследуемой смеси испаритель

4, через который протекает поток газа-носителя, микрошприцем 3 через резиновую мембрану вводят пробу вещества. Захватив пары анализируемой пробы, газ-носитель поступает в хроматографическую колонку 5 - металлическую или стеклянную трубку длиной обычно 0,5-5 м и диаметром 2-8 мм, заполненную гранулированной насадкой. Во избежание конденсации паров пробы колонку помещают в термостат 6.

В результате различий в степени адсорбции в хроматографической колонке происходит разделение компонентов смеси, а обогащенные ими зоны передвигаются вдоль колонки с различными скоростями.

Выходящий из колонки газовый поток содержит зоны отдельных компонентов, разделенные зонами газа-носителя и отличающиеся от них по теплопроводности, ионизационному току и другим параметрам. Измерение этих параметров, зависящих от концентрации на выходе из колонки, позволяют определить состав смеси и относительное содержание в ней каждого компонента.

Устройство, непрерывно регистрирующее значение того или иного параметра газового потока, называется детектором (7).

Детектор, который обнаруживает в газовом потоке отдельные зоны благодаря различию в их теплопроводности, называется катарометром. Такие детекторы применяются наиболее часто. В качестве чувствительного элемента в нем используется вольфрамовая нить, нагреваемая постоянным током. Газ-носитель, омывающий нить, отводит тепло с постоянной скоростью. Если в газовом потоке появляется анализируемое вещество, теплопроводность которого отличается от теплопроводности газа-носителя, то скорость отвода тепла изменяется. Это приводит к изменению температуры, а, следовательно, и электропроводности нити, что, в свою очередь, вызывает появление электрического сигнала.

Другой метод обнаружения в газовом потоке отдельных зон связан с применением пламенно-ионизационного детектора. Он состоит из двух электродов, между которыми горит водородное пламя. В случае чистого газа-носителя электропроводность пламени очень мала. При прохождении газового потока, содержащего органические соединения, последние сгорают, при этом электропроводность пространства между электродами возрастает, ток между электродами увеличивается. Сигналы с детектора усиливаются специальным устройством 8 и регистрируются самописцем 9. Эта запись в

координатах: показания детектора - время выхода компонента смеси из колонки называется хроматограммой. На рис.25 приведен пример хроматограммы смеси углеводородных газов.

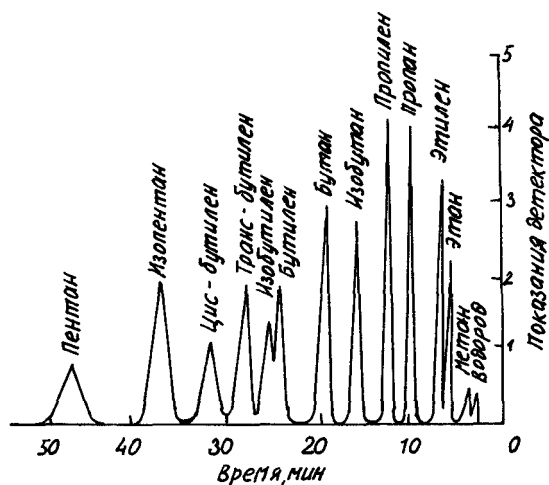


Рис. 25. Хроматограмма.

Число пиков на хроматограмме соответствует числу компонентов смеси. Время выхода каждого компонента является постоянной величиной. Определяя время, прошедшее с момента подачи пробы анализируемой смеси до выхода компонента из колонки, качественно расшифровывают хроматограмму. Время выхода каждого из предполагаемых компонентов определяют заранее, используя чистые углеводороды или смеси с известным составом. Площадь каждого пика пропорциональна содержанию соответствующего компонента в смеси.

2.5. Адсорбционные явления на границах раздела нефти с газом, водой, породой, металлами

Нефти содержат, кроме углеводородов, гетероорганические соединения, которые по своей природе полярны и проявляют поверхностную активность на межфазных границах различной природы. Наибольшее влияние на поверхностные свойства нефтей оказывают металлпорфириновые комплексы, нефтяные кислоты, смолы и асфальтены.

Механизм перемещения нефти в пласте и извлечение её во многом определяются адсорбционными процессами, протекающими на границах раздела фаз: породообразующие минералы - насыщающие пласты жидкости (нефть и вода) и газы - вытесняющие агенты и, следовательно, свойствами и содержанием поверхностно-активных компонентов нефти и свойствами

пород-адсорбентов.

Адсорбция на границе нефть-газ. При закачке газа или воздуха в пласт с целью вытеснения нефти, а также в газонефтяных месторождениях при выделении газа из нефти возникают поверхности раздела нефть-газ или нефть-воздух. Полярные компоненты нефти повышают её поверхностное натяжение на границе с газом и воздухом в связи с тем, что полярность этих компонентов больше, чем у жидких углеводородов, нефтяного газа и воздуха. В этом случае наблюдается отрицательная адсорбция полярных примесей нефти, которые играют роль поверхностно-инактивных веществ. Однако повышение поверхностного натяжения при этом относительно невелико (несколько нМ/м на квадратный сантиметр).

Адсорбция на границе нефть-вода. Эта поверхность часто встречается в практике нефтедобычи, транспорте и переработке нефти. Полярные компоненты нефти, адсорбируясь на границе раздела жидких фаз, понижают поверхностное натяжение, т.е. проявляют поверхностно-активные свойства. Молекулы их ориентируются своей неполярной группой в сторону нефти, а полярной в сторону воды. Из ПАВ, содержащихся в нефтях, наибольшей поверхностной активностью обладают металл-порфириновые комплексы, нафтеновые и жирные кислоты. Поэтому при наличии их в нефти они в первую очередь адсорбируются на поверхности раздела с водой. При контакте нефти с щелочными пластовыми водами нефтяные кислоты нефти образуют в поверхностном слое растворимые в воде мыла, которые обладают большей поверхностной активностью, чем сами кислоты. С образованием мыла в воде происходит одновременно и адсорбция его на поверхности раздела вода-нефть. В результате поверхностное натяжение на границе раздела сильно снижается.

Асфальтосмолистые вещества нефти менее поверхностно-активны, но тоже адсорбируются на границе раздела нефти с водой.

Адсорбция на границе порода-нефтяной газ. Горные породы являются плохими адсорбентами газов. Глины адсорбируют газ лучше, чем песчаники и известняки. Адсорбция газов возрастает с ростом их молекулярной массы (метан адсорбируется гораздо меньше, чем пропан и бутан). Обводненность породы значительно снижает ее адсорбционную способность.

Адсорбция на границе раздела нефть-порода. ПАВ нефти

адсорбируются на поверхности пород в той же последовательности, как и на поверхности раздела вода-нефть. На величину адсорбции активных компонентов нефти значительное влияние оказывает минералогический состав породы.

Известно, что основными минералами, слагающими нефтяные коллекторы, являются кварц, песчаники, известняки и глины различных типов. Адсорбция происходит интенсивнее и в большем количестве, чем более гидрофильна твердая поверхность. Наибольшей гидрофильностью обладают глины и известняки. На их поверхности, кроме физической адсорбции, возможна и хемосорбция ПАВ нефти. Поверхностно-активные вещества, адсорбируясь на поверхности минералов своими полярными группами, создают мономолекулярный адсорбционный слой, вследствие чего поверхность породы становится гидрофобной. В результате процесс вытеснения нефти водой ухудшается и, следовательно, уменьшается нефтеотдача пласта.

Степень остаточной гидрофильности гидрофобизированной породы оказывает также существенное влияние на количество поступившего в продуктивный пласт фильтрата промывочной жидкости в процессе бурения.

Адсорбционный слой служит основой для формирования на его основе более толстого полимолекулярного, так называемого граничного слоя.

Граничный слой формируется в результате: 1) индукционного поля твердой фазы через адсорбционный слой; 2) влияния собственного молекулярного поля адсорбционного слоя.

Строение граничного слоя таково: на поверхности минерала располагаются наиболее поверхностно-активные компоненты нефти; затем асфальтены и смолы. В состав граничного слоя вовлекаются также молекулы высокомолекулярных углеводородов, преимущественно парафиновых. Толщина граничного слоя колеблется в пределах от 0,1 до 3,0 мН/м в зависимости от температуры, содержания и состава ПАВ нефти и природы минералов. Граничные слои нефти в зависимости от строения и физико-химических свойств породы могут находиться в жидком и твердом состоянии. Эти слои отличаются от остальной части нефти аномальной структурой и механическими свойствами, повышенным сопротивлением на сдвиг и повышенной вязкостью. Вязкость возрастает в 10-15 раз, появляется предел текучести, ниже которого граничные слои вообще не смещаются. В

результате граничные слои уменьшают эффективное сечение поровых каналов породы, через которые вытесняется нефть, фильтрация её уменьшается. В конечном счете, уменьшается нефтеотдача. Для её повышения необходимо разрушать такие слои, что достигается повышением температуры или введением поверхностно-активных веществ.

Подобные граничные слои с аномально структурно-механическими свойствами имеют место и на поверхности раздела нефть-вода, что имеет большое значение в процессах разрушения и стабилизации эмульсий. Граничные адсорбционные слои на поверхности раздела, остаточная пленочная вода на поверхности породы-нефть могут тормозить продвижения фильтрата промывочной жидкости в нефтяной пласт и смешивание водного фильтрата с остаточной водой.

Адсорбция на границе нефть-металл. В практике добычи, транспортировки и хранения нефти ее поверхностно-активные компоненты адсорбируются и на металле. Молекулы ПАВ нефти адсорбируются на поверхностях металла, образуя полимолекулярные граничные слои с правильно ориентированными молекулами. Молекулы ПАВ адсорбируются к поверхности металла преимущественно полярной частью.

2.6. Абсорбция

Абсорбция - это объемная сорбция газа или пара жидкостью, приводящая к образованию раствора. Распределение вещества между фазами подчиняется закону Генри. Каждый абсорбент способен поглощать в заметных количествах лишь определенные вещества, что позволяет использовать абсорбент для очистки от примесей (воды, сероводорода, оксида углерода), а также для разделения природных или попутных нефтяных газов, газов крекинга и пиролиза на определенные группы или индивидуальные углеводороды. Природные и попутные газы подвергают осушке и очистке на нефтепромыслах перед направлением их в магистральный газопровод, чтобы исключить образование гидратов и коррозию металлических труб. Эти газы, а также газы крекинга и пиролиза разделяют на нефтехимических заводах.

Абсорбция в промышленности осуществляется на абсорбционных установках, основным аппаратом в которых служит поглотительная колонка

- абсорбер. В абсорбере имеются тарелки, как и в ректификационной колонне, или насадка (металлические или керамические фигурные тела). Газ, который требуется очистить, подается в нижнюю часть абсорбера, а абсорбент стекает вниз навстречу поднимающейся смеси газов и паров. С низа колонны уходит насыщенный извлеченными компонентами абсорбент, а с верха колонны остаточный газ.

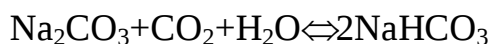
Поглощение газов и паров абсорбентом происходит за счет физической абсорбции или чаще всего в результате хемосорбции.

Для осушки газов в качестве абсорбента в основном применяют этиленгликоль, который поглощает воду за счет физической абсорбции.

Для очистки газа от сероводорода и диоксида углерода используют абсорбенты, образующие с ними легко разрушаемые соединения. При низких температурах примеси поглощаются абсорбентами, а при повышенных температурах или при продувке воздухом происходит регенерация поглотительного раствора и выделение диоксида углерода или сероводорода. Выделившийся сероводород отправляют на получение серной кислоты.

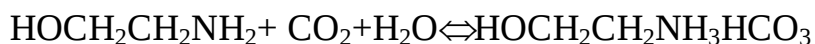
В качестве адсорбентов для очистки газов применяют:

1. Соли сильных оснований и слабых кислот (фосфаты, феноляты, карбонаты натрия или калия). Растворы карбонатов щелочных металлов, взаимодействуют с CO_2 и H_2S по реакциям



Подобным образом реагируют с CO_2 и H_2 феноляты и фосфаты калия и натрия.

2. Растворы моноэтаноламина $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ и диэтаноламина $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}$. Процесс поглощения моноэтаноламином идет по следующим реакциям:



Абсорбционный метод широко применяют для выделения из природных и нефтяных газов легких углеводородов и бензиновых фракций (газового бензина). В качестве абсорбента в этом случае используют керосиновые и легкие масляные фракции нефтей. Пары бензина почти полностью растворяются в масляной фракции, бутан и изобутан на 85-95 %, пропан на 75-80 %, этан на 25-30 %.

Метод абсорбции используют и для анализа газовых смесей. Метод основан на последовательном поглощении отдельных компонентов различными химическими поглотителями. Измеряя объем газа до и после абсорбции, по разности определяют количество поглощенного компонента или суммы компонентов (в об. %) реагирующих с данным поглотителем.

2.7. Поверхностно-активные вещества

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) находят широкое применение в промышленности, сельском хозяйстве, медицине, быту. Особенно большое применение ПАВ находят при производстве синтетических моющих средств (80 %), в текстильной, химической промышленности, нефтепереработке и нефтедобыче.

Области применения ПАВ непрерывно расширяются и потребность в них увеличивается. В связи с этим возрастает объем выработки ПАВ.

Основным сырьем для производства синтетических ПАВ являются продукты переработки нефти и газа. Однако продолжают использоваться растительное и пищевое сырье/

Для многообразных областей применения необходимы различные ПАВ. Свойства ПАВ и эффективность использования связаны со строением их молекул.

Классификация ПАВ. По растворимости в жидкостях ПАВ делятся на три группы: *водорастворимые, водомалорастворимые и малорастворимые*. Растворимость в тех или иных средах определяется так называемым гидрофильно-линофильным балансом (ГЛБ): соотношением молекулярных масс полярной и неполярной частей молекулы ПАВ. Изменение баланса в сторону большей гидрофильности - растворимости в воде достигается сокращением длины углеводородного радикала или заменой полярной группы на более гидрофильную (например, карбоксильную группу на сульфогруппу).

Наибольшее распространение получили водорастворимые ПАВ, которые делятся на два класса: неионогенные и ионогенные. Если ПАВ не диссоциирует в воде на ионы, их относят к *неионогенным*, если диссоциирует - к *ионогенным*.

Ионогенные ПАВ в соответствии с характером иона, проявляющего

поверхностную активность, подразделяют на три группы: анионактивные, катионактивные и амфолитные (амфотерные).

Анионактивные ПАВ. Анионактивными называют такие вещества, которые диссоциируют в водных растворах на органический анион, обеспечивающий поверхностную активность, и катион щелочного металла, влияющий на растворимость этих веществ. Органический анион анионактивных веществ чаще всего содержит в своей структуре группы – COO^- или SO_3^{2-} .

Анионактивные ПАВ являются наиболее распространенными и наиболее потребляемыми (около 80 % всех ПАВ). Из анионактивных ПАВ наибольшее значение имеют:

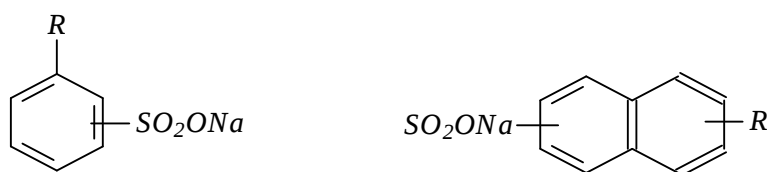
1. Натриевые и калиевые соли карбоновых кислот (мыла) – RCOONa(K) .

Например, пальмитат натрия $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COONa}$, стеарат натрия $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COONa}$, стеарат калия $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOK}$, олеат натрия $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COONa}$.

2. Натриевые или калиевые соли моноэфиров высокомолекулярных спиртов с серной кислотой – *алкилсульфаты* - первичные RSO_2ONa и вторичные $\text{RCH}(\text{OSO}_2\text{ONa})-(\text{CH}_2)_4-\text{COONa}$.

3. Натриевые или калиевые соли алкилсульфокислот – *алкилсульфонаты* - первичные RSO_2ONa и вторичные $\text{RR}^1\text{CHSO}_2\text{ONa}$

4. Натриевые соли алкилбензол - и алкилнафталинсульфокислот - *алкиларилсульфонаты*, имеющие формулы



При получении мыл исходят из малоценных растительных или животных жиров и масел или из синтетических жирных кислот с длиной углеводородной цепи $\text{C}_{12}-\text{C}_{18}$, которые получают окислением парафинов.

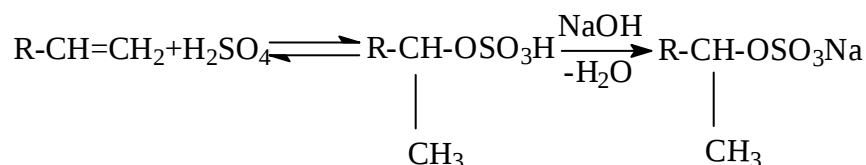
Жирные кислоты при обработке карбонатом натрия (калия) или едким натром превращаются в мыла.

Недостатком мыл является их чувствительность к ионам, обуславливающим жесткость воды, с которыми они образуют труднорастворимые соли.

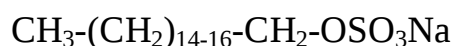
Первичные алкилсульфаты получают сульфированием высших жирных спиртов ($\text{C}_{14}-\text{C}_{17}$) с последующей нейтрализацией:



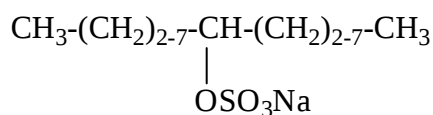
вторичные алкилсульфаты получают из алкенов-1 ($C_{12}-C_{18}$), образующихся при крекинге высших Н-алканов:



В качестве примеров алкилсульфатов можно привести моющее средство "Новость" (первичный алкилсульфат):

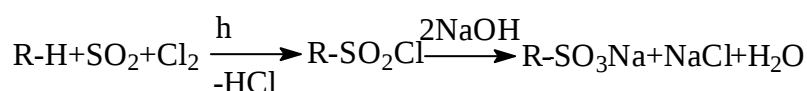


или «Прогресс» (вторичный алкилсульфат):

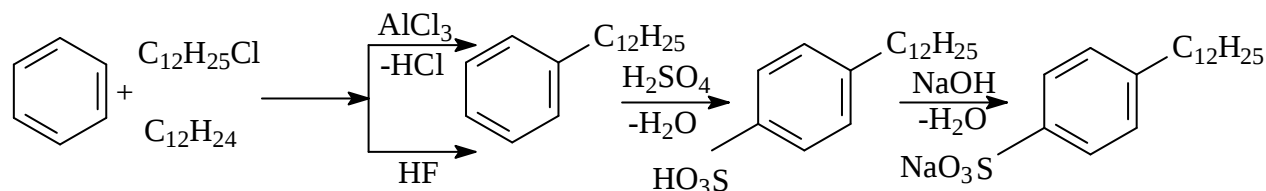


Алкилсульфаты обладают высокой поверхностной активностью. Вторичные алкилсульфаты обладают несколько худшим моющим действием, но лучшей смачивающей способностью, чем первичные алкилсульфаты.

Алкилсульфонаты получают фотохимическим Сульфохлорированием или сульфоокислением Н-алканов ($C_{12}-C_{18}$) с последующим взаимодействием с едким натром.



Алкилсульфонаты имеют меньшую поверхностную активность, чем алкилсульфаты и алкиларилсульфонаты. Алкилбензолсульфонаты (сульфонолы) производят алкилированием бензола алкенами-1 ($C_{10}-C_{14}$) или хлоралканами ($C_{10}-C_{18}$) с последующим сульфированием и нейтрализацией. Например;

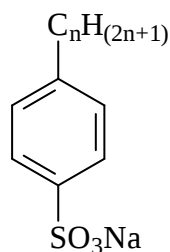


Алкиларилсульфонаты получают также сульфированием нефтяных фракций. При сульфировании керосиновых и газойлевых фракций

образуются водорастворимые, а при сульфировании нефтяных масел - малорастворимые нефтяные сульфонаты. У нефтяных алкиларилсульфонатов поверхностная активность ниже, чем у синтетических, но они дешевле.

Поверхностно-активные свойства алкиларилсульфонатов зависят от длины боковой алкильной цепи, её строения, положения в ароматическом цикле и от природы этого цикла. Алкиларилсульфонаты с разветвленными алкильными группами обладают большей поверхностной активностью, чем с неразветвленными группами. Но последние лучше подвергаются биологическому разложению, поэтому они предпочтительны. Хорошей растворимостью в воде, довольно высокой поверхностной активностью, моющей и пенообразующей способностью обладают алкиларилсульфонаты с алкильной группой, содержащей 9-15 атомов углерода. Из ароматических циклов желателен бензол.

В нефтяной промышленности широко используются также реагенты на основе алкиларилсульфонатов, как сульфонол, сульфонолы НП-1, НП-3, ДС-РАС. Общая формула этих реагентов:



Отличаются они по своему строению числом углеродных - атомов в алкильной цепи – n.

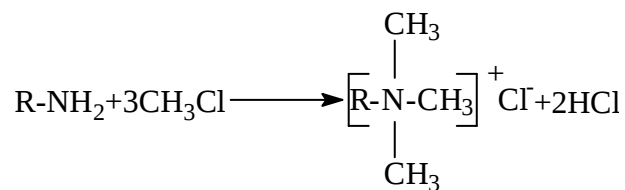
Сульфонол содержит в алкильной цепи 12-18 атомов углерода, реагент НП-1 - 11-12 (алкильная цепь разветвленного строения), НП-3 - 10-12, ДС-РАС - 8-12 атомов углерода.

Катионактивные ПАВ. Катионактивные ПАВ диссоциирует в водных растворах на объемный органический катион, который обуславливает поверхностную активность раствора, и простой неорганический или органический анион (чаще всего это хлор-, бром-, гидроксид-, или ацетат-ион). Доля использования катионактивных ПАВ составляет 3-4 % от всех ПАВ. К наиболее распространенным катионактивным ПАВ относятся:

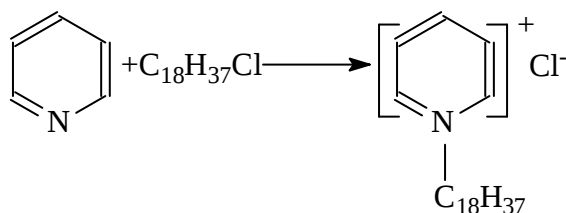
1) аммониевые соли первичных, вторичных и третичных аминов ($\text{R-NH}_3^+\text{Cl}^-$, $\text{R}_2\text{NH}_2^+\text{Cl}^-$, $\text{R}_3\text{NH}^+\text{Cl}^-$, где $\text{R}=\text{C}_{12}-\text{C}_{18}$),

2) четвертичные аммониевые основания $\text{RN}^+\text{R}_3\text{Cl}^-$.

Катионактивные ПАВ обычно получают взаимодействием алифатических и циклических аминов с галогеналкилами:



алкилтриметиламмоний-хлорид

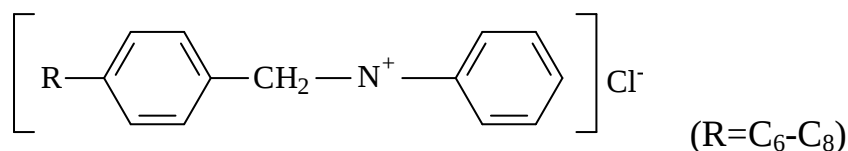


октадецилпиридиний-хлорид

Катионактивные ПАВ значительно понижают поверхностное натяжение, обладают хорошей эмульгирующей и смачивающей способностью, пенообразующая и моющая способность их невелика.

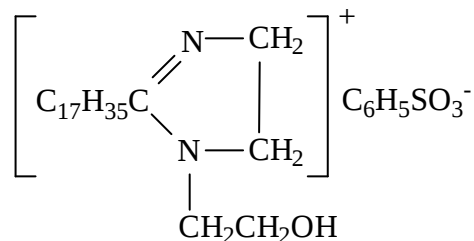
В нефтяной промышленности используются такие катионактивные ПАВ, как катапин К, карбозолин О.

Катапин К - алкилбензилпиридинийхлорид



Водные растворы обладают смачивающей, эмульгирующей, ингибирующей и гидрофобизирующей способностями.

Карбозолин О - бензолсульфонат-1-метил-1-оксиэтил-2-гептадедалимидазолиния.

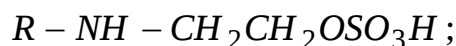


Является хорошим гидрофобизатором горных пород.

Амфолитные ПАВ. Амфолитные ПАВ содержат одновременно анион и катионактивные группы. В кислой среде они являются катионактивными, а в щелочной анионактивными. Амфолитные ПАВ из-за сложности получения пока не получили большого распространения (1-2 % от общего объема ПАВ).

К амфолитным ПАВ относятся:

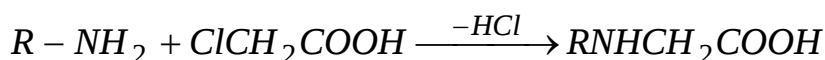
- 1) аминокислоты $R - NH - (CH_2)_n - COOH$;
- 2) соединения, содержащие сульфэфирную и аминогруппу



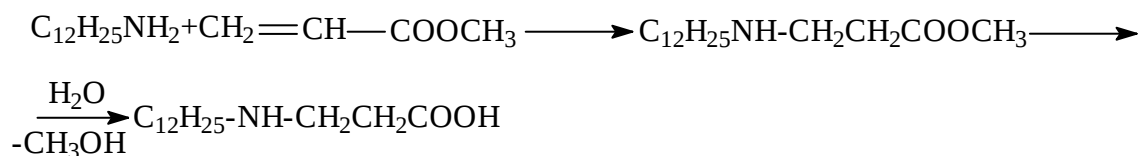
- 3) соединения, содержащие сульфогруппу и аминогруппу



Амфолитные аминокислоты получают взаимодействием аминов с хлоруксусной кислотой

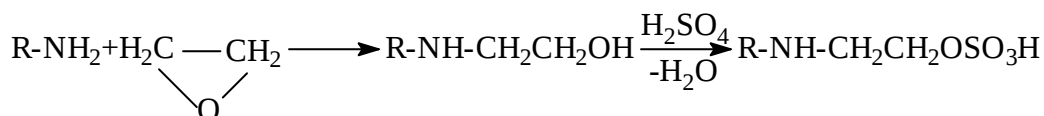


или с эфиром акриловой кислоты с последующим гидролизом образующегося аминоэфира



додецил-β-аланин

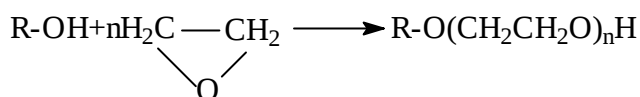
Амфолитные ПАВ получают также конденсацией высших аминов с окисью этилена и последующим сульфатированием:



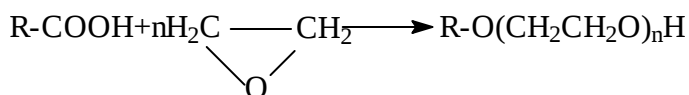
Амфолитные ПАВ сильно понижают поверхностное натяжение даже в очень разбавленных растворах. В таких растворах легко осуществляются процессы эмульгирования, дробления, смачивание, пенообразование.

Неионогенные ПАВ. У неионогенных ПАВ носителями поверхностной активности являются нейтральные молекулы, т.к. они в водном растворе не образуют ионов.

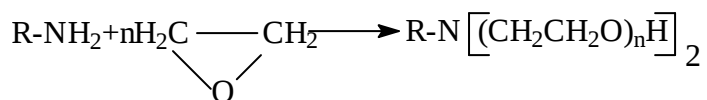
Большинство синтетических неионогенных ПАВ получают в настоящее время присоединением окиси этилена к высшим спиртам, кислотам, аминам, тиолам, алкилфенолам:



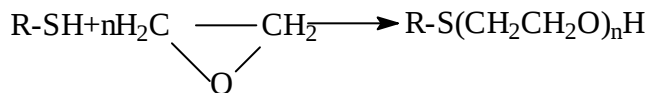
оксиэтилированные жирные спирты:



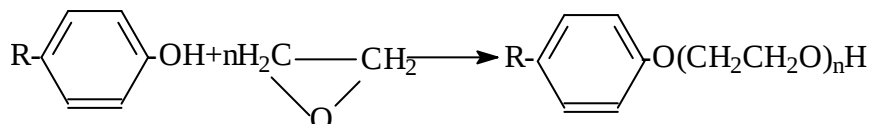
оксиэтилированные жирные кислоты:



оксиэтилированные амины;



оксиэтилированные тиолы:



оксиэтилированные алкилфенолы. Растворимость неионогенных ПАВ в воде связана с наличием в молекуле длинной полярной (гидрофильной) оксиэтиленовой цепи. Это объясняется образованием водородных связей между атомами водорода молекул воды и атомами кислорода оксиэтиленовой цепи.

Для проявления высоких поверхностно-активных свойств гидрофильная оксиэтиленовая цепь должна уравниваться достаточно длинной алкильной группой В. Она должна содержать 10-18 атомов углерода. В отличие от ионогенных в неионогенных ПАВ можно менять гидрофобную часть. В и гидрофильную часть (величину /г) молекул. Поэтому можно получать ПАВ с разнообразными свойствами, поскольку от соотношения баланса между гидрофильной и гидрофобной группой зависит поверхностная активность и растворимость ПАВ.

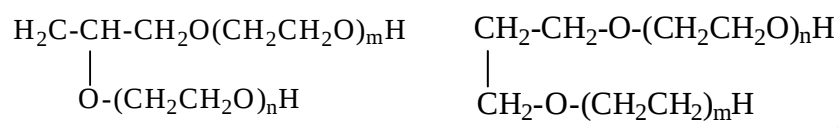
В отечественной практике наибольшее распространение получили оксиэтилированные эфиры алкилфенолов; препараты ОП-4, ОП-7, СП-10, ОП-20. Цифры показывают число присоединенных молекул окиси этилена,

Алкильный радикал в ароматическом цикле содержит 8-10 углеродных атомов. Препарат ОП-4 плохо растворяется в воде (0,01 г в 100 г воды при 20 °С) и хорошо растворяется в нефти и нефтепродуктах, а остальные три хорошо растворимы в воде и мало растворимы в нефти и нефтепродуктах.

Поскольку оксиэтилированные эфиры алкилфенолов плохо подвергаются биохимическому разложению, они постепенно вытесняются ПАВ с линейным строением молекул, которые легко подвергаются разложению в природных условиях и не загрязняют окружающую среду.

Из других неионогенных ПАВ, имеющих промышленное значение,

необходимо отметить оксиэтилированные полипропиленгликоли



которые получают реакцией окиси этилена с окисью пропилена. Изменяя соотношения молекул реагентов, можно получить ПАВ с самыми разнообразными свойствами, растворимые как в воде, так и в маслах.

В качестве неионогенных ПАВ применяются и сложные эфиры жирных кислот (лауриновой, пальмитиновой, олеиновой, стеариновой) и гликолей, а также глицерина.

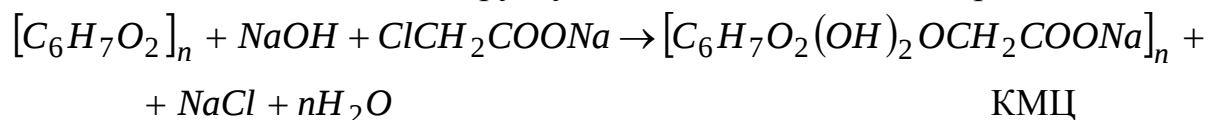
К неионогенным ПАВ относятся моно- и диэфиры сахарозы.

Неионогенные ПАВ обладают высокими поверхностной активностью, смачивающей и эмульгирующей способностью. Основным преимуществом их перед другими видами ПАВ является сохранение этого комплекса свойств в водах любой жесткости, в том числе морочкой и пластовой. По объему производства занимают второе место (15 % от всех ПАВ) после анионоактивных веществ.

В последнее время находят применение высокомолекулярные ПАВ ионогенного и неионогенного типа. К ним относятся природные и синтетические полимеры (белки, производные целлюлозы, полиакриламид, полиакрилонитрил и др.).

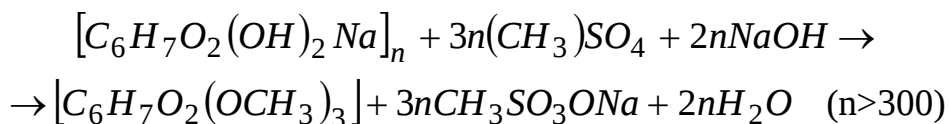
Широко используются в нефтяной промышленности такие высокомолекулярные анионные ПАВ, как карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ), метилцеллюлоза (МЦ), сульфитспиртовая барда (ССБ).

Карбоксиметилцеллюлоза - натриевая соль простого эфира целлюлозы и гликолевой кислоты OHCH_2COOH . КМЦ получают этерификацией щелочной целлюлозы монохлоруксусной кислотой или её натриевой солью:



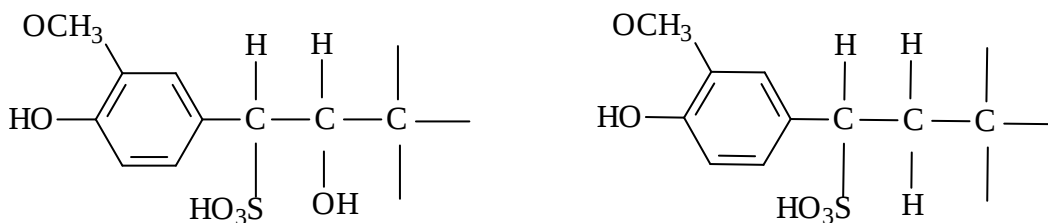
Свойства КМЦ зависят от степени полимеризации- n и степени этерификации. Чем больше степень этерификации, тем лучше растворяется КМЦ в воде и тем выше его термостойкость. Повышение степени полимеризации увеличивает стабилизирующее действие реагента.

Метилцеллюлоза - метиловый эфир целлюлозы. Её получают при действии метилсульфата на щелочную целлюлозу в избытке щелочи:



МЦ

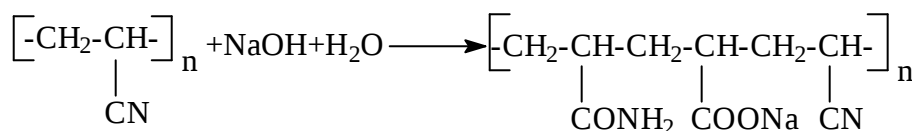
Сульфит-спиртовая барда - раствор натриевой и кальциевой солей лигносульфоновых кислот, образующихся при варке древесины.



лигносульфоновые кислоты

Широко применяются и высокомолекулярные катионактивные реагенты - гидролизованные полиакрилонитрил (гипан) и гидролизованный полиакриламид (ГПАА).

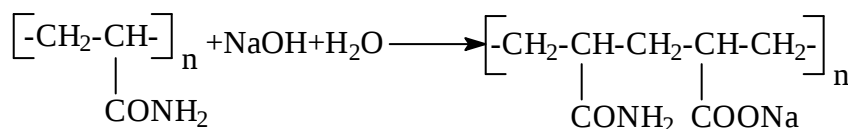
Гипан - продукт щелочного гидролиза полиакрилонитрила, нитрильные группы которого гидролизуются до амидных и карбоксильных групп.



полиакрилонитрил

гипан

Г П А А - получают щелочным гидролизом полиакриламида



ПАВ играют огромную роль в нефтяной промышленности. Их попользуют для повышения скорости бурения и стойкости режущего инструмента. С помощью ПАВ регулируют свойства буровых растворов, а также повышают нефтеотдачу пластов, защищают оборудование от коррозии, подготавливают нефть к транспорту и переработке и т.д.

2.8. Адсорбционные явления в нефтепромысловом деле

2.8.1. Адсорбционные явления при бурении

При бурении скважин происходит разрушение горных пород. Породы обладают определенной прочностью, т.е. сопротивлением разрушению под

действием внешних нагрузок. От прочности породы, обусловленной силами взаимодействия частиц, составляющих твердое тело, зависит скорость бурения. Прочность твердого тела зависит от избыточной поверхностной энергии. Чем выше избыточная поверхностная энергия, тем больше прочность породы. Следовательно, прочность твердого тела, в том числе горной породы, можно снизить уменьшением поверхностного натяжения. Существенно понизить поверхностное натяжение и следовательно уменьшить энергетические затраты на разрушение твердого тела можно путем адсорбции на его поверхности смачивающей твердое тело жидкости и особенно поверхностно-активных веществ. Этот эффект понижения прочности твердого тела в адсорбционно-активных средах был открыт А.А. Ребиндером и назван его именем. Вещества, снижающие прочность материалов, называются понизителями твердости.

Реальная техническая прочность твердых тел обычно намного ниже теоретической, вычисленной суммированием энергии связи составляющих тело частиц. Это объясняется тем, что твердые тела не являются сплошными, они имеют различные дефекты структуры-трещины, включения, в которых связи ослаблены. Значительное количество ослабленных связей имеется в горных породах, особенно пористых. Количество мест с ослабленными связями при бурении возрастает вследствие образования микротрещин в призабойной зоне при работе долота.

При бурении в присутствии жидкости, смачивающей породы, молекулы жидкости по микротрещинам и порам проникают в микротрещины и поры и ослабляют связи между отдельными участками породы (рис. 26).

Адсорбционные слои проникающих в микрощели и поры адсорбционно-активных веществ, обладая упругими свойствами, препятствуют смыканию микрощелей после снятия нагрузки и восстановлению утраченных во время деформации связей. В результате такого расклинивающего действия адсорбционных слоев прочность горных пород существенно понижается.

Все гидрофильные тела легче разрушаются в воде, гидрофобные в углеводородах. Вода снижает твердость минералов (по сравнению с твердостью на воздухе) на 20-30 %, а иногда и более.

Введением определенных добавок в жидкость можно еще более понизить прочность твердого тела.

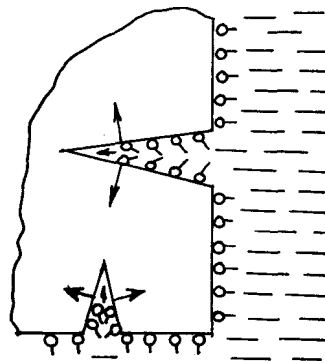


Рис. 26. Схема адсорбционного понижения твердости

Так, прочность гидрофильных минералов сильно понижается в присутствии электролитов. Причем концентрация их, необходимая для понижения твердости, невелика (0,01-0,25 %) и зависит от природы электролита и твердой породы. Наиболее эффективны электролиты, содержащие многозарядный ион или ион, одинаковый или изоморфный с ионом породы, поскольку от этого зависит толщина и упругость адсорбционного слоя воды (см. с. 33). Поэтому у разных пород понижение твердости достигается применением добавок различных электролитов. Так, для кварцевых алюмосиликатных пород следует добавлять ионы Na^+ , Cl^- , Al^{3+} и др., для карбонатных пород - ионы Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , Mg^{2+} , Ca^{2+} и др. Например, такие электролиты, как AlCl_3 , Na_2SiO_3 , понижают прочность кварцита на 50-60 %. Сильно понижают прочность горных пород и органические ПАВ, особенно растворы мыл. В отличие от неорганических веществ действие органических ПАВ проявляется при более высокой концентрации (до 1 %). Для понижения твердости пород при бурении нефтяных и газовых скважин применяют нафтенные мыла, ОП-10, отходы некоторых химических и нефтехимических производств, например, окисленный петролатум.

При этом проходка скважин на долото увеличивается на 20-60 %, а механическая скорость бурения на 15-200 %, Промысленный метод бурения с применением ПАВ разработан П.А. Ребиндером, А.А. Шрейнером и К.Ф. Жигачем.

В нефтепромысловой практике следует учитывать адсорбционное понижение прочности цементного камня, образующегося при креплении скважин, в бетонах платформ и эстакад, с которых проводят морское бурение, в бетонных резервуарах-хранилищах газа и нефтепродуктов.

Механические свойства грунтов и горных пород могут значительно

изменяться под действием воды, водных растворов электролитов и органических веществ, а также под действием ПАВ нефти и в природных условиях. Учет этого влияния необходим при изучении геологических процессов.

Адсорбционное понижение прочности твердых тел используют при механической обработке различных материалов - резании, фрезеровке, сверлении и т.д.

Если привести в соприкосновение две твердые поверхности в достаточно тесный контакт, то вследствие проявления адгезионных поверхностных сил они будут притягиваться друг к другу. Действие адгезионных сил проявляется при трении сопряженных твердых поверхностей. Поверхностные силы увеличивают силу трения. При трении имеет также место срезание выступов шероховатостей поверхности и вырывание участков, связанных силой адгезии. Таким образом, поверхностные явления влияют не только на трение, но и на износ. В тяжелых условиях трения (при высокой нагрузке и скорости сдвига, что имеет место в процессе бурения) вследствие сильного повышения температуры материалы трущихся поверхностей не только изнашиваются, но и на отдельных участках контакта свариваются, что, может привести их к разрушению. Для снижения расхода энергии на работу машин, станков, приборов, аппаратов, а также на процесс бурения скважин, в котором имеет место трение между режущим инструментом и породой, между бурильными трубами и стенками скважин, важно снизить трение. Для повышения долговечности деталей машин, бурового инструмента, предотвращения аварий необходимо снизить износ и предотвратить схватывание. Для этой цели используют различные смазочные материалы. При использовании хорошей смазки коэффициент трения снижается на порядок, а износ уменьшается в тысячи раз. В качестве смазочных материалов в различных отраслях промышленности используют нефтяные и синтетические масла и различные поверхностно-активные вещества. При бурении скважин используют добавки - присадки ПАВ в промывочные жидкости. Добавки ПАВ, снижающие трение, называются *антифрикционными* присадками.

Действие смазочных масел и ПАВ в процессах трения обуславливается адсорбцией и гидрофобизацией поверхности, т.е. заменой полярной поверхности неполярной, обладающей малым силовым полем и,

следовательно, слабо взаимодействующей.

Соприкосновение двух трущихся твердых поверхностей, покрытых адсорбционным слоем, происходит по углеводородным цепочкам адсорбированных молекул, межмолекулярное взаимодействие между которыми осуществляется лишь слабыми дисперсионными силами (рис. 27)

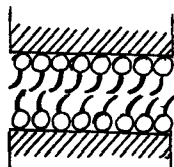


Рис. 27. Схема смазывающего действия ПАВ.

При сдвиге двух таких поверхностей следует разорвать слабые межмолекулярные связи между двумя слоями углеводородов, но не между твердыми поверхностями и не между твердой поверхностью и полярной группой адсорбированной молекулы ПАВ. Иными словами, смазочное действие масел и антифрикционных присадок сводится к тому, что они в той или иной степени разделяют трущиеся поверхности и ослабляют связь между ними. Это уменьшает силу трения, снижает износ и предотвращает или ослабляет схватывание. С увеличением зазора между контактирующими поверхностями сила трения уменьшается. Зазор зависит от толщины образующихся адсорбционных граничных слоев. Толщина полимолекулярных граничных слоев достигает десятых долей микрона, а иногда даже 1-2 микрона. Она зависит от природы ПАВ и поверхности твердого тела. ПАВ, имеющие молекулы разветвленного строения, образуют очень тонкие адсорбционные слои. Наиболее толстые граничные слои образуют ПАВ с линейным строением молекул. С увеличением длины углеводородного радикала толщина граничного слоя увеличивается. С увеличением контактного напряжения и температуры толщина граничного слоя уменьшается.

Граничные слои должны обладать и высокой прочностью, чтобы при больших нагрузках они не выдавливались между зазорами твердых поверхностей и обеспечивали их разделение. Этим требованиям более других отвечают анионактивные ПАВ.

При бурении скважин в качестве антифрикционных и противоизносных присадок используют графит, карбоксиметилцеллюлозу, крахмал, синтетические жирные спирты и кислоты, сульфенол, различные отходы нефтепереработки и нефтехимии (окисление петролатум, гудроны и

др.), нефть.

Большую роль адсорбционные процессы оказывают на свойства буровых растворов и тампонирующих цементов.

2.8.2. Механизм действия ингибиторов коррозии

Защитное действие катодных ингибиторов коррозии связано с их адсорбцией на поверхности металла, образованием защитных адсорбционных пленок, тормозящих протекание процессов электрохимического растворения металла.

Характер адсорбции ингибиторов на поверхности металла определяется природой активных функциональных групп ингибитора и природой металла.

Высокомолекулярные органические ингибиторы, которые преимущественно применяют в настоящее время в нефтяной и газовой промышленности, имеют в своем составе атомы азота, серы или кислорода. Эти атомы имеют неподеленную электронную пару, поэтому ингибиторы, адсорбируясь на поверхности металла, могут образовывать с переходными металлами (железом, цинком, медью и др.) прочные хемосорбционные пленки благодаря взаимодействию электронной пары с незавершенными α -подуровнями металла. В случае непереходных металлов происходит физическая адсорбция ингибиторов. Вследствие неоднородности поверхности металла по химическому составу и наличию дефектов на одних её частях хемосорбированные молекулы ингибиторов прочно блокируют поверхность, на других удерживаются силами физической адсорбции. Некоторые же участки поверхности остаются свободными от ингибитора. Скорость коррозии пропорциональна поверхности, свободной от адсорбированных молекул.

Важное значение в действии ингибиторов имеет величина заряда поверхности коррелирующего металла. Если поверхность металла при коррозии заряжена отрицательно (например, Fe, Al, Zn), то на ней лучше адсорбируются ингибиторы катионного типа. Если же поверхность металла заряжена положительно, то на ней наиболее вероятна адсорбция ингибиторов анионного типа.

Изменять способность металла адсорбировать ингибиторы можно, изменяя заряд поверхности поляризацией от внешнего источника тока, с помощью специальных добавок или окислением поверхности металла.

Наличие двух жидких фаз (воды и углеводородной жидкости) в коррозионных средах нефтяной и газовой промышленности обуславливает возможность применения углеводород растворимых и водорастворимых ингибиторов. Не подразделяя ингибиторы на эти группы, Дж. Брегман объясняет механизм защитного действия ингибиторов образованием на поверхности металла трехслойной пленки. В нижней части пленки осуществляется связь между полярной частью молекулы ингибитора и поверхностью металла. Считается, что защитное действие трехслойной пленки в первую очередь зависит от силы этой связи. Средняя часть пленки - неполярный радикал молекулы ингибитора. Её влияние на защитное действие определяется степенью смачивания или экранирования поверхности металла этой частью молекулы. Наружный слой - гидрофобный слой нефти, присоединенный к углеводородному радикалу молекулы ингибитора. Предполагается, что этот слой углеводородной фазы служит дополнительной защитной пленкой, препятствующей диффузии как ионов металла в среду, так и коррозионных агентов из водной фазы к поверхности металлам (рис. 28а).

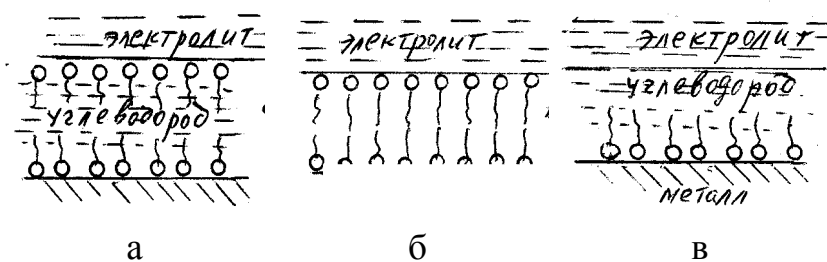


Рис. 28. Схема действия ингибиторов

А.А. Гонимом показано, что углеводородорастворимые ингибиторы снижают коррозию в углеводородной и водной среде, тогда как водородорастворимые ингибиторы заметно уменьшают коррозию только в водной среде. Предложена следующая схема структуры адсорбционных слоев ингибиторов на поверхности стали (рис. 28б). Нижний слой молекул обращен полярными группами к металлу и связан с ним химически. Обратно же ориентированный слой молекул, образующихся на границе раздела углеводород - раствор электролита, направлен полярными группами в электролит. Между этими противоположно ориентированными слоями

молекул заключено равновесное количество углеводородной жидкости. При адсорбции углеводородрастворимых ПАВ также возникают бимолекулярные слои из поверхностно-активных молекул, но между ними отсутствует (рис. 28в) углеводородная прослойка. При использовании смеси двух различных ингибиторов возможен синергетический эффект, проявляющийся в том, что смесь оказывается намного эффективнее, чем каждый ингибитор в отдельности при концентрации, аналогичной суммарной концентрации компонентов. Этот эффект объясняется совместной адсорбцией обоих ингибиторов, обладающих разным строением и свойствами и поэтому защищающих различные энергетически неоднородные участки поверхности металла.

В настоящее время в нефтяной, нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности широкое промышленное применение нашли марки ингибиторов: ИКБ-4В (соль кубовых остатков синтетических жирных кислот и моноэтаноламина), И-1-А (смесь полиалкилпиридинов), ИКСГ-1 (кальциевая соль кислого гудрона), АНПО (смесь алифатических аминов), ИКАР-1 (смесь моноэтаноламина и натриевых солей сульфокислот) и др. Эффективность защитного действия этих ингибиторов составляет 90-99 %.

2.8.3. Использование ПАВ для увеличения нефтеотдачи пластов

Нефтеотдача пластов в значительной мере зависит от свойств поверхностей контактирования нефти, воды, газа и породы. Для регулирования этих свойств используют поверхностно-активные вещества. Они уменьшают поверхностное натяжение и изменяют протекание адсорбционных процессов на границах раздела.

2.8.3.1. Обработка растворами ПАВ призабойных зон пластов

При вскрытии нефтяных пластов бурением с промывкой забоя водой или глинистым раствором на водной основе вода или фильтраты глинистого раствора проникают в поровые каналы, препятствуя фильтрации нефти к скважине. Продвижению воды вглубь породы способствует капиллярное давление. Величину капиллярного давления можно уменьшить снижением

поверхностного натяжения на границе раздела вода-нефть, увеличением эффективного радиуса поровых каналов за счет сокращения толщины адсорбционных пленок на поверхности породы и гидрофобизации этой поверхности. Все эти условия можно достичь применением соответствующим образом подобранных ПАВ. Для обработки промывочной жидкости перед вскрытием нефтяного пласта используют водо- и нефтерастворимые ПАВ неионогенного и ионогенного типа. Наиболее подходящими являются нефтерастворимые неионогенные ПАВ. Эти вещества, кроме уменьшения поверхностного натяжения, вследствие лучшей адсорбируемости на стенках поровых каналов породы, вытесняют с их поверхности гидратные оболочки пленочной воды и гидрофобизируют породу, улучшают смачиваемость её нефтью и, следовательно, проницаемость её для нефти. Нефтепроницаемость при этом возрастает в 2-2,5 раза по сравнению с промывкой водой без ПАВ. Это способствует увеличению добычи нефти и снижению её обводненности. В некоторых случаях для гидрофобизации пород призабойной зоны добывающих скважин в них закачивают нефть, содержащую значительное количество природных поверхностно-активных веществ.

При разработке нефтяных месторождений с применением заводнения воду нагнетают в пласт в пределах контура нефтеносности. Асфальтосмолистые вещества, адсорбируясь на поверхности поровых каналов, гидрофобизируют поверхность и одновременно могут вызвать их закупорку. В результате приемистость нагнетательных скважин к воде и водопроницаемость пластовых пор уменьшается. При этом уменьшается охват продуктивного пласта заводнением и происходит опережающий прорыв закачиваемой воды к добывающим скважинам. Водопроницаемость призабойной зоны нефтяной скважины увеличивают обработкой её водорастворимыми ПАВ. Обладая значительно более высокой поверхностной активностью по сравнению с ПАВ нефти, они вытесняют последние из адсорбционного слоя, гидрофилизируют поверхность породы, улучшая смачиваемость их водой.

Закупорка поровых каналов асфальтосмолистыми веществами может происходить в процессе добычи высокосмолистых нефтей и в призабойной зоне добывающих скважин. Проницаемость их можно восстанавливать обработкой растворами ПАВ с высокой поверхностной активностью,

преимущественно ионогенными.

В последнее время ПАВ все более широко используются для обработки призабойных зон с целью: ускорения освоения скважин, предотвращения отрицательного влияния воды и других промывочных жидкостей на продуктивный пласт при проведении в скважинах ремонтных работ, селективной изоляции притоков пластовых вод. ПАВ повышают также эффективность кислотных обработок скважин: адсорбируясь на породе, регулируют скорость её взаимодействия с кислотой и, понижая поверхностное натяжение, обеспечивают проникновение кислотного раствора вглубь пласта и полноту удаления из пласта отработанной кислоты и продуктов реакции. В этом случае для обработки добывающих скважин используются катионактивные ПАВ (катапин А, марвелан-К(О)), которые одновременно являются ингибиторами кислотной коррозии.

2.8.3.2. Вытеснение нефти из пластов растворами ПАВ

Молекулярная природа горных пород, слагающих нефтяной пласт, бывает различной: гидрофильной и гидрофобной. В большинстве случаев она может быть неоднородной: частично гидрофильной и частично гидрофобной.

В гидрофильной породе вода на поверхности образует гидратную адсорбционную пленку, а нефть занимает центральную часть поровых каналов. При движении нефти капиллярные силы препятствуют её прохождению через суженные участки поровых каналов, она не может быть извлечена под естественным напором или под влиянием нагнетаемой воды. Чем больше поверхностное натяжение, тем в большей степени капиллярные силы препятствуют извлечению нефти.

Гидрофобная порода удерживает часть нефти на своей поверхности вследствие адсорбционных сил, образующих граничный слой значительной толщины. Этот нефтяной слой можно удалить водой, нагнетаемой в пласт, при условии, если вода будет лучше смачивать породу, чем нефть.

При закачке воды в нефтяные пласты (процесс заводнения) в них остается 40-60 % начальных запасов нефти. Нефть, остающаяся в пористой среде после вытеснения водой (остаточная нефть), удерживается капиллярными силами, величина которых пропорциональна поверхностному натяжению на границе раздела воды и нефти. Добавление к вытесняющей

нефть воде водорастворимых ПАВ, уменьшающих σ , приводит к уменьшению величины капиллярных сил. При этом одновременно разрушается граничный адсорбционный слой нефти, улучшается смачиваемость пород водой, что улучшает условие проникновения воды в поры пласта. В результате увеличивается охват нефти водой, а, следовательно, и нефтеотдача. Для заводнения используют в основном неионогенные ПАВ, реже анионные. Лабораторные исследования показывают, что при вытеснении нефти растворами ПАВ нефтеотдача может быть выше на 15-16 %, чем при использовании обычных вод. В настоящее время ведутся промышленные опыты по нагнетанию растворов ПАВ/ Однако применять ПАВ в промышленности для улучшения нефтеотмывающих свойств вод затруднительно вследствие адсорбции их огромной поверхностью пород, неоднородности пород, в результате чего смачиваемость на некоторых участках пласта может измениться в сторону гидрофобизации, а нефтеотдача, наоборот, может быть уменьшена. Существенное влияние при этом оказывает многие факторы: состав ПАВ нефти и подземных вод, состав воды, применяемой для заводнения, свойства синтетического ПАВ, природа породы, размер и форма поровых каналов. Все это также затрудняет промышленное использование ПАВ при вытеснении нефти водой.

В настоящее время в процессах заводнения скважин для увеличения нефтеотдачи используют щелочи и серную кислоту. Щелочи, взаимодействуя в пластовых условиях с нефтяными кислотами, образуют мыла, а серная кислота с углеводородами ароматического и парафинового ряда - сульфокислоты и натриевые соли этих кислот. Продукты взаимодействия, обладая сильными поверхностно-активными свойствами, способствуют значительному снижению поверхностного натяжения и улучшают нефтеотмывающие свойства закачиваемой воды.

Поверхностное натяжение на границе, раздела снижается и при закачке в пласт диоксида углерода, что является одним из факторов, способствующих увеличению нефтеотдачи при использовании этого метода.

2.8.4. Значение адсорбционных явлений при поиске нефтяных и газовых залежей

В пластах нефтяные газы и нефть мигрируют. Под миграцией понимают любое перемещение их в земной коре.

В направлении миграции происходит обогащение нефти легкими фракциями и снижение асфальто-смолистых компонентов, которые сорбируются породами на путях миграции.

Состав углеводородных газов также меняется по направлению миграции: происходит, как правило, обеднение газов гомологами метана.

Пластовая миграция газов и нефти в результате протекающих сорбционных процессов, может влиять на формирование состава газовых и нефтяных залежей. Так метан, как наименее сорбируемый компонент, будет опережать другие углеводородные газы. В соответствии с хроматографическим разделением за метаном будет следовать этан, далее пропан и т.д. Таким образом, газовые залежи, расположенные ближе к источнику генерации углеводородов, должны содержать газы, в наибольшей степени обогащенные гомологами метана.

Изучение процессов адсорбции газов из залежей очень важно при проведении геохимических поисков нефти и газа, так как присутствие мигрирующих газов в верхних слоях отложений свидетельствует о наличии нефтяных или газовых скоплений в нижележащей толще.

Прямым геохимическим методом поисков нефти и газа является газовая съемка, разработанная В.А. Соколовым. Она основана на определении микроконцентрации углеводородных газов, мигрировавших из залежей в поверхностные слои пород. При газовой съемке отбирают пробы газа с глубин от 2 до 50 м в зависимости от геологических условий. Отбирают пробы пород и вод, которые затем подвергают десорбции - дегазируют. Выделенные газы анализируют на газохроматографических анализаторах. Для выявления нефтеносных пластов используют газовый каротаж скважин, с помощью которого определяют газообразные и жидкие углеводороды в проходимых бурением пластах. В этом случае газы и жидкие углеводороды на поверхность выводятся вместе с глинистым раствором, применяемым при бурении скважин. Помимо газового каротажа, по буровому раствору проводят также каротаж по керну. Полученные образцы керна со всего разреза скважин подвергают десорбции, а выделенные газообразные и жидкие углеводороды анализируют на хроматографах.

Изучение распределения газа и нефти по разрезу скважин позволяет

выявлять нефтегазоносные и газоносные пласты, направление миграции газа и нефти, а, следовательно, и отложения, которые можно считать нефтегазоматеринскими. Оно помогает также выделять пласты пород, которые могут быть покрывками в нефтегазовых залежах. Все это дает возможность ориентироваться при поисках новых нефтяных и газовых залежей.

3. КЛАССИФИКАЦИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Дисперсными называют системы, в которых одно или несколько веществ распределено в мелко раздробленном состоянии в другом веществе - окружающей сплошной среде. Таким образом, дисперсные системы состоят из двух или более фаз. Раздробленное (диспергированное) вещество называют дисперсной фазой, а окружающую среду, в которой эта фаза распределена, - дисперсионной средой. Так, например, глинистые буровые растворы представляют собой дисперсную систему, которая состоит из взвешенных мелких частиц глины - дисперсной фазы и вода - дисперсионной среды. К дисперсным системам относятся также пористые тела (горные породы, грунты, бетоны, цементный камень), состоящие из твердой дисперсионной среды и газообразной дисперсионной фазы, распределенной в порах и капиллярах.

Для количественной характеристики раздробленности частиц дисперсионной фазы пользуются понятием степени дисперсности. Степень дисперсности - это величина, обратная поперечному размеру дисперсионной частицы: $D=1/a \text{ м}^{-1}$. Отсюда следует, что чем меньше размер частиц дисперсионной фазы, тем больше степень дисперсности и наоборот.

Величиной D пользуются для определения степени дисперсности так называемых монодисперсных систем, в которых все частицы дисперсионной фазы имеют одинаковые размеры. Для этих систем, в особенности для полидисперсных систем, в которых частицы дисперсионной фазы имеют неодинаковый размер, поэтому определить их трудно, используют и другую характеристику степени дисперсности - так называемую удельную поверхность. Удельная поверхность

представляет собой отношение суммарной поверхности частиц дисперсной фазы к её объему, т.е. $S_{уд} = S/V$. Эти величины могут быть легко и точно определены экспериментально. Степень дисперсности и удельная поверхность взаимосвязаны. Общая поверхность дисперсной фазы с увеличением степени дисперсности возрастает и, следовательно, растет и удельная поверхность. В табл. 3 показано изменение степени дисперсности и удельной поверхности 1 см^3 вещества при дроблении его на кубики меньшего размера.

Таблица 3

Изменение дисперсности и удельной поверхности
при измельчении 1 см^3 вещества

Длина ребра кубика, см	$D, \text{ см}^{-1}$	Число кубиков !	Удельная поверхность, см^2
1	1	1	6
10^{-1}	10	10	60
10^{-3}	10^3	10^9	$6 \cdot 10^3$
10^{-5}	10^5	10^{15}	$6 \cdot 10^5$ (60 м^2)
10^{-7}	10^7	10^{21}	$6 \cdot 10^7$ (6000 м^2)
10^{-8}	10^8	Поверхность раздела равна нулю	

Удельная поверхность буровых промывочных жидкостей на основе бентонитовой глины достигает $800\text{-}900 \text{ м}^2/\text{г}$, а тампонажных цементных растворов $250\text{-}10000 \text{ см}^2/\text{г}$. Дисперсные системы классифицируют по дисперсности, агрегатному состоянию дисперсной среды и интенсивности и характеру взаимодействия между ними.

По величине частиц дисперсной фазы и по степени дисперсности все дисперсные системы условно делятся на три группы:

- 1) грубодисперсные системы (суспензии, эмульсии, порошки) имеют размер частиц дисперсной фазы $a > 10^{-7} \text{ м}$, $D < 10^7 \text{ м}^{-1}$;
- 2) коллоидно-дисперсные системы (часто называют коллоидными растворами) имеют размер частиц $a = 10^{-7}\text{-}10^{-9} \text{ м}$, $D = 10^7\text{-}10^9 \text{ м}^{-1}$;
- 3) молекулярно и ионодисперсные системы (обычно называют истинными или молекулярными растворами) имеют размер частиц $a < 10^{-9} \text{ м}$, $D > 10^9 \text{ м}^{-1}$.

В грубодисперсных и коллоидно-дисперсных системах между частицами дисперсной фазы и дисперсной средой имеется граница раздела фаз, т.е. они гетерогенны. Вследствие весьма небольших размеров частиц грубодисперсные системы называют микрогетерогенными, а коллоидные растворы - ультрамикрогетерогенными.

В отличие от истинных растворов структурной частицей в гетерогенных дисперсных системах является не ион и не молекула, а агрегаты молекул, атомов или ионов, не растворимых в данной дисперсной среде. Коллоидно-дисперсные системы, содержащие подобные агрегаты носят название суспензоеидов.

К молекулярно-дисперсным (истинным) растворам принадлежат и растворы высокомолекулярных веществ, которые являются гомогенными системами. Однако благодаря большому размеру макромолекул, превышающих в отдельных случаях размеры частиц коллоидных растворов, растворы высокомолекулярных соединений по ряду свойств близки к коллоидным растворам. Поэтому их называют молекулярными коллоидами.

Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию приведена в табл.4.

В зависимости от формы частиц дисперсной, фазы различают раздробленные (корпускулярно-дисперсные), волокнистые и пластинчатые дисперсные системы. Если сплошную массу вещества пронизывают поры и капилляры, то такие системы называют капиллярно-пористыми (древесина, бумага, горные породы).

*Ультрамикрогетерогенные дисперсные системы принято называть золями (от латинского *sol*е - растворенный): дисперсные системы с газообразной дисперсной средой называют аэрозолями; с жидкой дисперсной средой - лиозолями, с твердой дисперсной средой – солиозолями.*

Таблица 4

*Классификация дисперсных систем по агрегатному
состоянию дисперсной фазы и среды*

Дисперсная фаза	Дисперсная среда	Условное обозначен. системы	На звание систем и их примеры
1	2	3	4
Газ	Газ	г/г	Газовые смеси: природный, попутные, нефтяные газы, воздух. Не являются дисперсной системой
	Жидкость	г/ж	Газовые эмульсии и пены: противопожарная, кислотная для обработки скважин и увеличения нефтеотдачи, мыльные
	Твердое тело	г/т	Пористые тела: пенопласты, горные породы, пемза, ряд ионообменных смол и др.
Жидкость	Газ	ж/г	Аэрозоли: туманы, распыленные органические вещества, газ в критическом состоянии и др.
	Жидкость	ж/ж	Эмульсии: нефть в воде, вода в нефти, нефтепродукты в воде, некоторые смазки
	Твердое тело	ж/т	Твердые эмульсии, капиллярные системы: горные породы с водой или нефтью, почвы, грунты
Твердое тело	Газ	т/г	Аэрозоли (дымы, пыль): цементная, космическая, порошки

	Жидкость	т/ж	Суспензии и коллоидные растворы: глина и цемент в воде и углеводородах
	Твердое тело	т/т	Металлические сплавы, цветные стекла, некоторые горные породы, бетон, композиционные материалы

В зависимости от химического состава жидкой дисперсной среды (вода или органическая жидкость) различают гидрозоли (например, глинистые буровые водные растворы) и органозоли (например, нефть).

По интенсивности взаимодействия частиц между фазами на их поверхности раздела с жидкой дисперсной средой золи подразделяют на лиофильные и лиофобные.

Леофобными называют золи, в которых взаимодействие между частицами дисперсной фазы и среды практически полностью отсутствует, среда плохо смачивает дисперсную фазу (например, распыленные металлы в воде, глина в углеводородах). Если дисперсной средой является вода, то золи называются гидрофобными, а если дисперсная среда - органическая жидкость, золи называют олеофобными.

Леофильные золи характеризуются сильным взаимодействием частиц обеих фаз, в результате чего частицы дисперсной фазы хорошо смачиваются дисперсной средой (например, глины, мыла, высокомолекулярные соединения в воде, асфальто-смолистые вещества в углеводородах).

Как показали исследования В. А. Каргзана и других ученых, растворы высокомолекулярных веществ на самом деле представляют собой истинные растворы, которые отличаются от других лиофобных и лиофильных зольей гомогенностью.

По характеру взаимодействия между частицами дисперсной фазы дисперсные системы классифицируют на свободнодисперсные и связнодисперсные. В свободнодисперсных системах частицы дисперсной фазы не имеют контактов, не связаны друг с другом и могут свободно перемещаться. Они не оказывают сопротивления сдвиговому усилию. К подобным системам относятся аэрозоли, лиозоли, разбавленные суспензии и эмульсии. В связнодисперсных системах частицы дисперсной фазы связаны друг с другом молекулярными силами и образуют в дисперсной среде структуры в виде пространственной сетки или каркаса.

Такая структура ограничивает текучесть дисперсной системы. Подобные твердообразные структурированные дисперсные гетерогенные

системы, образованные из лиофобных золь называют *гелями*. К таким системам относят также концентрированные эмульсии, пасты, пены. Сходные структуры, образованные набуханием высокомолекулярных веществ, называют *студнями*.

Среди буровых растворов встречаются различные классы дисперсных систем. По агрегатному состоянию фаз встречаются коллоидные растворы, эмульсии, пены, твердые пены. Большинство буровых растворов характеризуется наличием в них твердой фазы с широким диапазоном степени дисперсности. Буровые растворы могут представлять собой как лиофильные, так и лиофобные системы, как связнодисперсные, так и свободно-дисперсные. Поэтому изучение природы, свойств и закономерностей поведения дисперсных систем лежит в основе разработки разнообразных буровых растворов, научно обоснованного применения и целенаправленного регулирования их свойств.

Физико-химические свойства гетерогенных дисперсных систем и растворов высокомолекулярных соединений являются предметом изучения науки - *коллоидной химии*. Особое внимание коллоидная химия уделяет роли поверхностных явлений на границе раздела фаз, т.е. дисперсные системы обладают сильно развитой поверхностью раздела, что обуславливает особенности в свойствах, присущих этим системам.

Дисперсные системы широко распространены в природе и играют важную практическую роль в различных отраслях промышленности. Большое значение коллоидная химия имеет в геологии. Она способствует более углубленному пониманию процессов образования минералов, различных руд, горных пород. Исключительно велика роль коллоидной химии в добыче, транспорте и переработке нефти, поскольку горные породы, нефть, буровые растворы, многие нефтепродукты представляют собой дисперсные системы.

Большой вклад в развитие и становление коллоидной химии внесли советские ученые И.П. Песков, С.М. Липатов, А.В. Думанский, Б.К. Дерягин, П.А. Ребиндер и многие другие.

4. ПОЛУЧЕНИЕ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Для получения ультра- и микрогетерогенных дисперсных систем необходимо обеспечить высокую степень раздробленности дисперсной фазы. Поэтому они могут быть получены двумя группами методов:

- а) дроблением более крупных частиц до необходимой степени дисперсности - *методы диспергирования*;
- б) объединением атомов и молекул в агрегаты соответствующих размеров - *методы конденсации*.

Основными условиями получения гетерогенных дисперсных систем

являются: 1) низкая растворимость вещества дисперсной фазы в дисперсной среде; 2) присутствие третьего компонента - стабилизатора, вещества, понижающего поверхностное натяжение или сообщаемого частицам электрический заряд. Стабилизаторами являются поверхностно-активные вещества или электролиты, которые создают вокруг частиц дисперсной фазы адсорбционный защитный слой, препятствующий слипанию раздробленных частиц и выпадению их в осадок.

4.1. Методы диспергирования

Диспергирование сопровождается увеличением поверхности раздела фаз, а, следовательно, возрастанием поверхностной энергии, на что требуется затратить энергию извне. Поэтому диспергирование осуществляется путем механического, ультразвукового дробления или с использованием химических методов.

Механическое диспергирование. При механическом диспергировании применяют специальные измельчающие машины - диспергаторы: дробилки, жернова, шаровые и коллоидные мельницы и т.д., работающие по принципу удара, трения или вибрации. Для получения систем с высокой степенью дисперсности и снижения затрат энергии в процессах механического диспергирования используют поверхностно-активные вещества или электролиты, понижающие упругость и прочность твердого тела (эффект Ребиндера). Способы механического диспергирования применяют при получении цементов, при приготовлении буровых растворов и смазочных материалов. Процессы механического диспергирования непрерывно протекают в природе.

Так, например, осадочные породы представляют собой результат диспергирования твердых пород под влиянием механических факторов и химического воздействия воды и двуокиси углерода, а также под влиянием биологических факторов. Важным фактором механического диспергирования твердых тел в природе является расширение воды при замерзании. Проникая в трещины и поры горных пород, тапонажного цементного камня и замерзая в них, вода вызывает дробление на частицы различного (вплоть до коллоидного) размера.

Для получения эмульсий и пен применяют механическое перемешивание. Под воздействием ультразвуковых колебаний, создаваемых специальными установками, можно получать эмульсии и диспергировать твердые вещества с малой прочностью.

Химическое диспергирование. Диспергирование осадков, образующихся при слиянии коллоидных частиц можно достичь с использованием химических добавок - *пептизаторов*. Этот метод химического диспергирования называется пептизацией. К химическим методам диспергирования относится и так называемый метод *самопроизвольного диспергирования*. Самодиспергирование совершается без

внешних механических воздействий на этот процесс: так, например, вода может самопроизвольно эмульгироваться в нефти или нефть в воде при наличии соответствующих стабилизаторов, роль которых могут выполнять природные ПАВ нефти. Самопроизвольное диспергирование происходит и при растворении высокомолекулярных веществ (крахмал, карбоксиметилцеллюлоза, синтетические полимеры) в соответствующих растворителях.

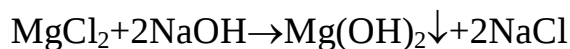
4.2. Методы конденсации

В их основе лежат химические и физические процессы, ведущие к образованию твердой фазы в гомогенных растворах путем перевода растворенных веществ в нерастворимое состояние. При этом необходимо создать такие условия, чтобы в процессе образования твердой фазы не было возможности выпадения осадка. Для этого необходимо задержать рост образующихся частичек дисперсной фазы на нужном пределе, чтобы они не переросли размеры, свойственные микро- или ультрамикроразнообразным системам. Практически это достигается использованием определенной концентрации реагирующих веществ, изменением физических параметров и введением химических добавок.

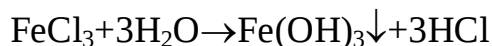
В зависимости от протекающих процессов различают химические и физические методы конденсации. Общим для этих методов является создание сильно перенасыщенного состояния (раствора), из которого и происходит образование частичек вещества дисперсной фазы.

Химическая конденсация. В основе методов химической конденсации лежат разнообразные химические реакции: обмена, гидролиза, окислительно-восстановительные и др.

Например, в буровой практике применяются промывочные жидкости, содержащие частицы дисперсной фазы, полученные реакцией обмена.

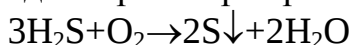


или гидролиза



Реакции обмена и гидролиза солей, происходящие при смешивании природной и закачиваемой в пласт вод, при смешивании минерализованных пластовых вод разных горизонтов приводят к самопроизвольному образованию гетерогенных дисперсных систем, затрудняющих эксплуатацию скважин.

При выходе на поверхность природных вод, содержащих растворенный сероводород, в результате окисления кислородом воздуха образуется коллоидный раствор серы



Окислительные процессы, приводящие к образованию гетерогенных систем, происходят и в результате воздействия различного рода бактерий.

Продукты глубокого окисления и конденсации нефти ограниченно растворяются в ней. При превышении предельной концентрации они выделяются из раствора. Так, в коллоидном состоянии в нефти находятся асфальтены, высокомолекулярные смолы.

Физическая конденсация. В этих методах пресыщение раствора и образование частичек дисперсной фазы достигается изменением физических условий среды (температуры, давления, заменой растворителя и т.д.). Так, с уменьшением давления и температуры растворимость большинства солей уменьшается, и поэтому при выходе пластовых вод на поверхность происходит самопроизвольное выделение солей первоначально в виде дисперсных частиц, а затем при отсутствии стабилизатора и выпадение их в осадок. Так как отдельные компоненты нефти - асфальтены, высокомолекулярные смолы растворяются в нефти ограниченно, а другие компоненты - парафины и другие твердые углеводороды имеют высокую температуру плавления, поэтому при уменьшении давления и температуры они могут выделяться из нефти и нефтепродуктов в виде дисперсных частиц. Этому способствует и то, что с понижением температуры возрастает ассоциация молекул вследствие уменьшения теплового движения, ослабляющего связи между ними, и уменьшения подвижности переплетающихся молекулярных цепей.

На рис. 29 показана схема зависимости ассоциации различных компонентов нефти от температуры. Изменению ассоциации соответствует содержание дисперсной фазы этих веществ; при отсутствии ассоциации исчезает дисперсная фаза. Отдельные виды дисперсной фазы взаимодействуют друг с другом, например, смолы могут стабилизировать асфальтены.

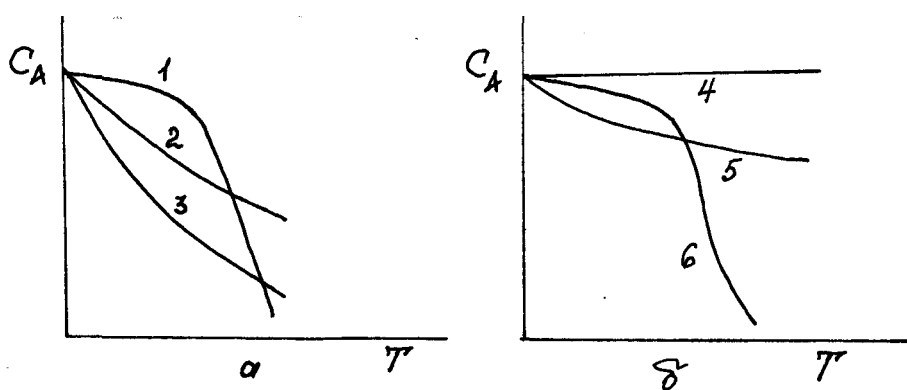


Рис. 29. Влияние температуры на ассоциацию молекул в нефти и нефтепродуктах (C_A - доля ассоциированных молекул);

а - молекулы углеводородов; б - молекулы не углеводородных компонентов; 1 - твердые парафины; 2 - высокомолекулярные углеводороды; 3 - низкомолекулярные углеводороды; 4 - углеродистые частицы (карбены, карбоиды); 5 - вода; 6 - поверхностно-активные вещества

Пересыщение раствора можно достичь и при замене растворителя. Молекулы растворенного вещества, находящиеся в состоянии молекулярной дисперсности в одном растворителе, попадая в условия плохой растворимости при замене растворителя, начинают конденсироваться в более крупные частицы.

Так, если к истинному раствору асфальтенов в бензоле или нефти прибавить легкие предельные углеводороды (пропан, бутан), в которых асфальтены нерастворимы, то молекулы асфальтенов будут образовывать агрегаты - частицы дисперсной фазы, которые при дальнейшем укрупнении выпадают в осадок. На этом основан промышленный метод деасфальтизации нефтепродуктов.

Аналогичным образом можно получить коллоидный раствор парафинов, прибавляя спиртовой раствор в воду. В данном случае спирт хорошо смешивается с водой, а парафины в ней практически не растворяются и поэтому выделяются в виде высокодисперсной фазы.

5. ДИСПЕРСИОННЫЙ АНАЛИЗ

5.1. Оптические и молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем

В производственной практике при использовании измельченных веществ существует оптимальная степень их раздробленности, которая определяется требованиями технологии. От размера частиц дисперсной фазы, а в случае полидисперсных систем и от относительного содержания в системе фракций определенного усредненного размера (фракционный или гранулометрический состав) зависят многие физические и химические свойства дисперсных систем. Например, от тонкости помола цементного клинкера зависит химическая активность цемента по отношению к воде. Фракционный состав глинистых буровых растворов определяет их физические свойства: пластичность, набухаемость, сжимаемость, водопроницаемость, сопротивление сдвигу и т.д. Изменение многих свойств в зависимости от степени дисперсности объясняется в основном тем, что изменение степени дисперсности дисперсных систем приводит к изменению поверхностной энергии. С целью установления размера дисперсных частиц или фракционного состава дисперсную систему подвергают дисперсионному анализу.

Простейшим методом дисперсионного анализа, является *ситовой* анализ, который заключается в просеивании исследуемого образца через набор сит с определенными размерами отверстий. Этот метод используют для грубодисперсных систем с размерами частиц более 200 мкм. Методы дисперсионного анализа более высокодисперсных систем основываются на их оптических и молекулярно-кинетических свойствах.

5.1.1. Оптические свойства

При пропускании света через дисперсную систему он может отражаться или рассеиваться частицами. Это зависит от соотношения длины волны и размеров частиц, на которые падает световой поток.

В грубодисперсных системах размер частиц больше длины волн видимого света (760-400 нм). Поэтому световые лучи не могут обойти эти частицы, отражаются от их поверхности и преломляются на границе раздела частиц со средой. Отражение света проявляется в мутности таких систем.

Если размеры частиц меньше половины длины волны света, то волны света, встречаясь с такими мелкими частицами, огибают их и рассеивают во всех направлениях. Следовательно, в истинных и коллоидных растворах видимый свет рассеивается, а в проходящем свете эти растворы прозрачны. В истинных растворах низкомолекулярных веществ светорассеивание

ничтожно, так как растворенное вещество раздроблено до небольших молекул или ионов и нет препятствий для прохождения лучей видимого света. В коллоидных растворах рассеивание достигает наибольшей интенсивности. Коллоидная частица, рассеивая свет, сама при этом как бы становится источником света. Это свечение называется *опалесценцией*. При освещении коллоидного раствора ярким световым пучком путь его виден при наблюдении сбоку в виде светового конуса (рис.30). Этот эффект был впервые исследован Д.Тиндалем и назван его именем. Им пользуются для отличия коллоидных растворов от истинных.

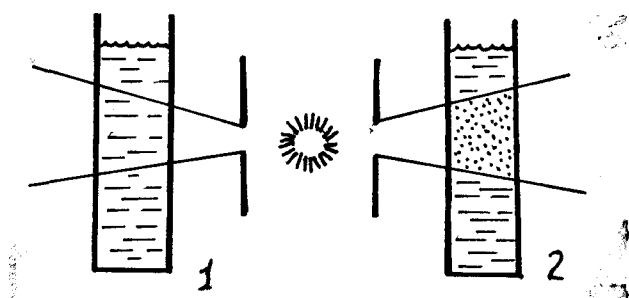


Рис. 30. Рассеивание света истинным раствором (1) и коллоидным раствором (2).

Интенсивность рассеянного света определяется уравнением Дж.Рэля:

$$J = J_0 \cdot K \frac{CV^2}{\lambda^4}, \quad (26)$$

где J_0 - интенсивность падающего света; K - постоянная, зависящая от разности между показателями преломления дисперсной фазы и дисперсной среды; V - объем частицы; C - число частиц в единице объема (частичная концентрация), λ - длина волны падающего света.

Из уравнения следует, что интенсивность светорассеивания усиливается при увеличении концентрации частиц и их размера (но с диаметром не более 40-70 нм), коротковолновом облучении и при значительном отличии показателей преломления дисперсной фазы и дисперсной среды.

На явлении рассеивания света коллоидными частицами основаны методы их исследования: ультрамикроскопия и нефелометрия, с помощью которых определяют размеры, форму и концентрацию частиц дисперсной фазы в коллоидно-дисперсных системах.

5.1.2. Молекулярно-кинетические свойства

Гетерогенные дисперсные системы по своим молекулярно-кинетическим свойствам принципиально не отличаются от истинных растворов, только эти свойства у них выражены значительно слабее.

Молекулярно-кинетические свойства гетерогенных дисперсных систем связаны с движением частиц дисперсной фазы. К этим свойствам относятся броуновское движение, диффузия, осмотическое давление, седиментация.

Броуновское движение выражается в том, что частицы дисперсной фазы коллоидно- и грубодисперсных систем под влиянием ударов молекул дисперсной среды находятся в состоянии беспорядочного, видимого (в микроскоп) движения. Интенсивность движения возрастает с уменьшением размера частиц и вязкости среды, а также с повышением температуры.

Броуновское движение является причиной *диффузии* частиц в дисперсных системах. Коллоидные частицы диффундируют в дисперсной среде, стремясь равномерно распределиться по всему объему системы. Скорость диффузии измеряется *коэффициентом диффузии*, который характеризует количество вещества, переносимого через площадь 1 см в единицу времени. Размерность его $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ или $\text{см}^2 \cdot \text{сут}^{-1}$.

Коэффициент диффузии для сферических частиц, значительно больших по размеру, чем молекулы дисперсионной среды, выражается уравнением

$$D = \frac{RT}{N_A} \cdot \frac{1}{6\pi\eta r}, \quad (27)$$

где N_A - число Авогадро; η - коэффициент вязкости дисперсионной среды; r - радиус частиц дисперсной фазы.

Чем крупнее частицы и чем соответственно меньше скорость их движения, тем меньше скорость их диффузии. Поэтому коэффициенты диффузии в коллоидных растворах чрезвычайно малы.

На основании измерений коэффициента диффузии можно определить и размер коллоидных частиц.

5.2. Осмотическое давление

Так как коллоидные частицы по величине и массе в огромное число раз превосходят молекулы низкомолекулярных веществ, то при одной и той же массе дисперсной фазы в единице объема коллоидного раствора содержится значительно меньше частиц, чем в единице объема истинного раствора. Поэтому осмотическое давление коллоидных растворов много меньше, чем осмотическое давление истинных растворов. Довольно часто с увеличением концентрации золя осмотическое давление не увеличивается, как у истинных растворов, а наоборот уменьшается. Это связано с укрупнением (агрегированием) коллоидных частиц при увеличении концентрации.

Закон Вант-Гоффа справедлив и для зольей, но для них он записывается через частичную концентрацию v (число частиц в единице объема, $v = C \cdot N_A$)

$$P_{осм} = \frac{\nu}{N_A} RT, \quad (28)$$

Число частиц в единице объема при данной весовой концентрации вещества прямо пропорционально степени дисперсности и обратно пропорционально кубу линейных размеров частиц. Поэтому осмотическое давление различных золь обратнo пропорционально массам частиц золь или их радиусам в третьей степени. Такая зависимость используется для определения размеров частиц и исследования их агрегирования в дисперсных системах.

5.3. Седиментация

Частицы, диспергированные в жидкой или газообразной среде, испытывают воздействие двух противоположно направленных сил. Сила тяжести заставляет частицы оседать (седиментировать), а силы диффузии распределить их равномерно по всему объему системы.

В зависимости от преобладания тех или иных сил в системе наблюдается осаждение частиц дисперсной фазы или выравнивание концентрации во всем объеме. Процесс оседания частиц под действием силы тяжести называется *седиментацией*. Скорость седиментации описывается уравнением:

$$v = \frac{2}{9} \cdot \frac{r^2(\rho - \rho_0) \cdot g}{\eta}, \quad (29)$$

где r - радиус частиц; ρ и ρ_0 плотности вещества частиц дисперсной фазы и дисперсионной среды; η - вязкость среды; g - ускорение силы тяжести.

Из уравнения видно, что скорость оседания особенно зависит от размера частиц.

Относительно размера частиц уравнение приобретает вид:

$$r = \sqrt{\frac{9\eta v}{2g(\rho - \rho_0)}}, \quad (30)$$

Если в системе силы тяжести уравновешены силами диффузии, наступает так называемое *седиментационное равновесие*, которое характеризуется равенством скоростей седиментации и диффузии (рис. 31). При этом устанавливается определенное распределение частиц по высоте и объему. Способность дисперсных систем сохранять такое состояние во времени называется *седиментационной* или *кинетической устойчивостью*. Истинные растворы обладают очень высокой кинетической устойчивостью.

Грубодисперсные системы кинетически неустойчивы, их частицы оседают под действием силы тяжести. Кинетическая устойчивость

коллоидных растворов определяется размером частиц: чем меньше их размер, тем более устойчив раствор.

Седиментационное равновесие полидисперсных систем характеризуется уменьшением концентрации частиц в направлении от нижних слоев к верхним. Такое распределение частиц по высоте описывается уравнением Лапласа

$$\ln \frac{C_1}{C_2} = \frac{mg(h_2 - h_1)N_A(\rho - \rho_0)}{RT \cdot \rho}, \quad (31)$$

где C_1 и C_2 - концентрации частиц соответственно на высоте h_1 и h_2 ; m - масса одной частицы; ρ и ρ_0 - плотности частиц и дисперсионной среды; N_A - постоянная Авогадро; g -ускорение силы тяжести.

В зависимости от соотношения плотностей частиц и среды более крупные частицы оказываются в нижней части сосуда (при $\rho > \rho_0$) или концентрируются в верхних слоях (при $\rho < \rho_0$).

Определив экспериментально скорость седиментации частиц за определенные промежутки времени по формуле (29) можно рассчитать усредненный радиус частиц в оседающей фракции и определить процентное содержание этой фракции в анализируемой дисперсной системе.

Такой метод дисперсионного анализа получил название *седиментационного анализа*. Этим методом можно определить и удельную поверхность дисперсной фазы по уравнению.

$$S_{уд} = \frac{3}{r \cdot \rho}, \quad (32)$$

Для седиментационного анализа используют простые по конструкции приборы - *седиментометры*. С помощью седиментометров анализируют грубодисперсные системы с размером частиц от 200 до 1 мкм.

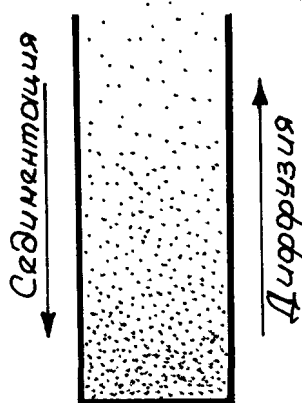


Рис. 31. Седиментационное равновесие

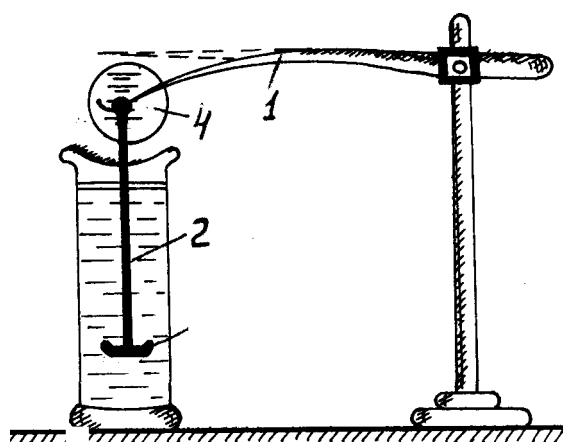


Рис. 32. Седиментометр Фигуровского

На рис. 32 показана схема седиментометра Фигуровского. В этом приборе к упругому стеклянному или кварцевому стержню 1 на стеклянной

нити 2 подвешивается чашечка 3, на которой по мере оседания накапливается осадок суспензии. Изменение прогиба стержня, а, следовательно, и массы вещества на чашечке фиксируется с помощью микроскопа со специальной шкалой 4.

На основе результатов седиментационного анализа вначале получают зависимость массы осевшего осадка от времени и строят график этой зависимости, называемый *кривой седиментации* (рис.33). Зная высоту столба суспензии в цилиндре (H), общую массу дисперсной фазы, массу осевшей фракции (m) и время её осаждения, можно определить скорость её осаждения по формуле

$$v = \frac{m}{Q/H \cdot \tau}, \quad (33)$$

где Q/H -масса дисперсной фазы в объеме, приходящаяся на единицу длины столба суспензии.

Затем по формуле (30) определяют средний радиус частиц каждой фракции. Полученные результаты представляют в виде кривых распределения частиц по размеру. Такая кривая для суспензии глины в воде показана на рис. 34. На оси абсцисс откладывают значения радиусов частиц, а на оси ординат - отношение приращения массовых долей к разности радиусов частиц соседних фракций $\Delta x/\Delta r_i$.

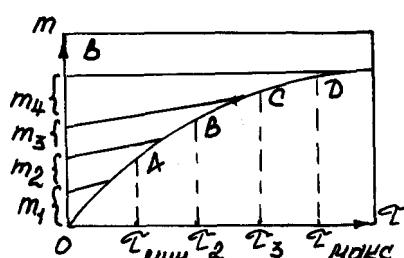


Рис. 33. Кривая седиментации.

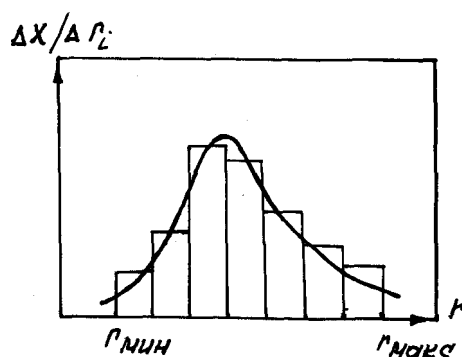


Рис. 34. Кривая распределения частиц по радиусам

Кривые распределения характеризуют степень полидисперсности системы. Чем меньше $r_{\min}$ отличается от $r_{\max}$ и чем больше максимумы кривой распределения, тем ближе система к монодисперсной.

Если частицы в микрогетерогенных дисперсных системах (суспензиях) очень малы и их размеры приближаются к размерам частиц золь, то седиментация только под действием сил тяжести протекает очень медленно. В табл. 5 приведены скорости седиментации частиц кварца ($\rho=2,7 \text{ см}^3$) различного размера в воде ($\eta=10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$), рассчитанные по уравнению (30).

Таблица 5

Скорость седиментации сферических частиц SiO_2 в воде

Радиус частицы, мкм	10	1	0,1	0,01	0,001
Скорость седиментации см/с.	$3,6 \cdot 10^{-2}$	$3,6 \cdot 10^{-4}$	$3,6 \cdot 10^{-6}$	$3,6 \cdot 10^{-8}$	$3,6 \cdot 10^{-10}$
Время оседания частицы на 1 см	28 с	46,5 мин	77,5 ч	323 дн	89 лет

Поскольку оседание частиц коллоидной степени дисперсности под действием силы тяжести происходит медленно, обычные методы седиментационного анализа для изучения коллоидных растворов неприменимы. Для ускорения оседания коллоидных частиц и определения их размеров используют ультрацентрифуги - приборы с большим числом оборотов, которые способны развивать центробежную силу в миллион раз превышающую поле земного тяготения. С помощью ультрацентрифуг можно также определить размеры и молекулярную массу молекул высокомолекулярных соединений.

Седиментация в природе приводит к образованию осадочных горных пород, в которых залегает нефть, осветлению воды в водоемах и т.д.

Закономерности седиментации лежат в основе разделения фаз отстаиванием, центрифугированием.

В нефтепромысловой практике седиментацию используют: для очистки нефти, а также природной и сточной вод от примесей взвешенных частиц, для очистки буровых растворов от выбуренной породы.

6. УЛЬТРАМИКРОГЕТЕРОГЕННЫЕ СИСТЕМЫ (КОЛЛОИДНЫЕ РАСТВОРЫ)

6.1. Строение коллоидных частиц

Лиофобный коллоидный раствор состоит из двух частей: мицелл и интермицеллярной жидкости. *Мицеллы* - это отдельные коллоидные частицы, которые в совокупности составляют дисперсную фазу золя. *Интермицеллярная жидкость* - это дисперсионная среда, состоящая из растворителя и растворенных в нем электролитов и неэлектролитов.

Мицелла имеет сложное строение. Основу мицеллы составляет ядро, которое представляет собой нерастворимый в данной дисперсионной среде агрегат из большого числа атомов, ионов или молекул. Ядро за счет свободной поверхностной энергии избирательно адсорбирует из окружающей среды один из ионов электролита в

соответствии с правилом Пескова-Фаянса: на поверхности твердого вещества предпочтительно адсорбируются ионы, способные достраивать его кристаллическую решетку (ионы, одноименные с составом вещества или образующие с ионами, входящими в состав кристаллической решетки, наиболее трудно растворимые соединения).

Адсорбированные ионы называются *потенциалопределяющими*, так как они сообщают ядру определенный электрический заряд. Величина и знак заряда зависят от природы частиц ядра и от условий получения золь. Оставшиеся в растворе в эквивалентном количестве противоположно заряженные ионы называются *противоионами*. Потенциалопределяющие ионы прочно фиксированы на поверхности твердого ядра, состояние же противоионов в жидкой дисперсной фазе определяется двумя противоположными силами. Электростатические силы притягивают противоионы к ядру коллоидной частицы, молекулярное тепловое движение стремится рассеять их по объему коллоидного раствора. В результате совместного действия этих сил противоионы распределяются вокруг ядра неравномерно: концентрация их по мере удаления от поверхности раздела фаз уменьшается. Часть противоионов, располагающаяся непосредственно у самой поверхности ядра, испытывает, помимо действия двух указанных сил, и адсорбционное взаимодействие с поверхностью твердого тела. Поэтому они оказываются прочно связанными ядром, образуя на нем плотный *адсорбционный слой*. Другая часть противоионов образует рыхлый диффузный слой. Ионы адсорбционного и диффузного слоев, обмениваясь между собой (поэтому они называются также обменными), находятся в состоянии подвижного равновесия, зависящего от состава интермицеллярной жидкости, температуры и других условий.

При кинетическом (броуновском) движении коллоидных частиц ядро перемещается вместе с адсорбционным слоем как нечто целое. Этот прочный комплекс ядра с адсорбционным слоем, противоионов называется *гранулой*. Гранула в сочетании с противоионами диффузного слоя образует *мицеллу*.

Заряд гранулы равен алгебраической разности зарядов потенциалобразующих ионов и противоионов адсорбционного слоя и соответствует общему заряду противоионов диффузного слоя. Поэтому мицелла в целом электронейтральна.

В качестве примера рассмотрим строение мицеллы золя гидроксида железа, образующегося при гидролизе разбавленного раствора FeCl_3 . Некоторое количество (m) получаемых в результате реакции молекул $\text{Fe}(\text{OH})_3$ объединяется в практически нерастворимые кристаллические агрегаты - ядра зарождающихся мицелл. Ионным стабилизатором служит FeOCl , который образуется в результате взаимодействия продуктов реакции гидролиза по уравнению:



Ядро $\text{Fe}(\text{OH})_3$ избирательно адсорбирует на своей поверхности потенциалобразующих ионов FeO^+ , которые присутствуют в дисперсионной

среде в результате диссоциации - $\text{FeOCl} \leftrightarrow \text{FeO}^+ + \text{Cl}^-$. Адсорбированные ионы сообщают ядру положительный заряд. Противоионы Cl^- (количество их тоже n) частично ($n-x$) располагаются в адсорбционном слое, остальные (x) - в диффузионном слое. Строение мицелл обычно изображают условно в виде мицеллярных формул. Мицеллу гидроксида железа можно представить следующей формулой:

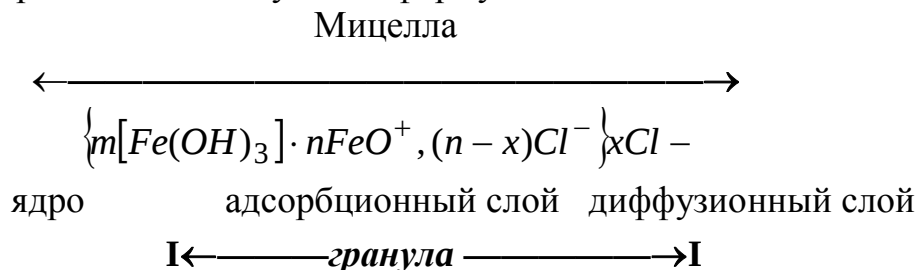


Схема строения такой мицеллы представлена на рис. 35,а.

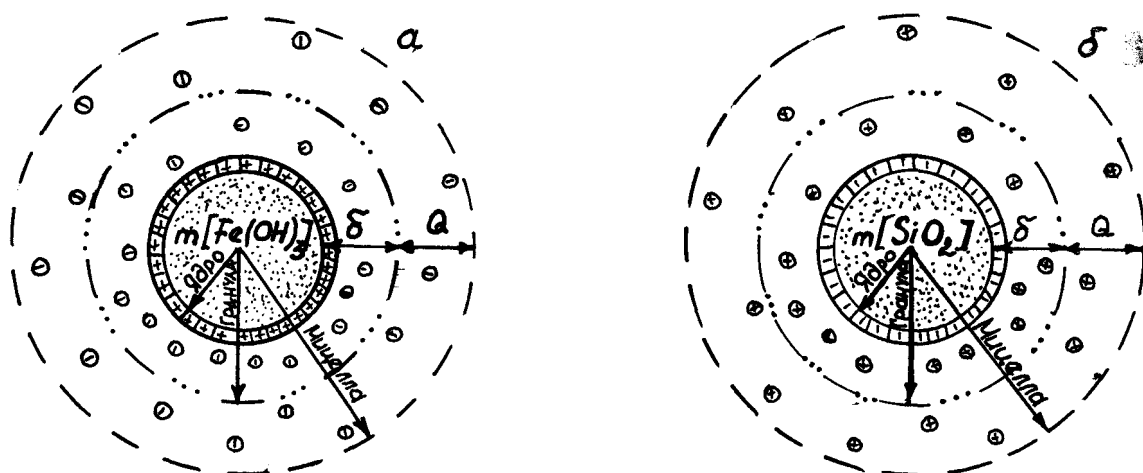
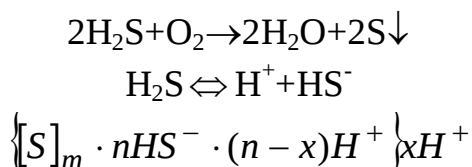


Рис.35. Схема строения мицеллы:
а - гидроксида железа (III); б - диоксида кремния

Следует учесть, что форма коллоидных частиц может быть самой разнообразной. Некоторые из них, в частности частицы $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ имеют пластинчатую форму.

Гранулы золя гидроксида железа заряжены положительно. Примером золя с отрицательно заряженными гранулами является золь серы, который получается, например, при выходе пластовой воды, содержащей сероводород, на поверхность:

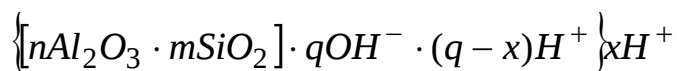


Другим примером золя с отрицательно заряженными гранулами является гидрозоль диоксида кремния (рис.35,б). Причем в этом случае заряд гранулы возникает не за счет адсорбции ионов извне, как у зольей $Fe(OH)_3$, и серы, а за счет электролитической диссоциации поверхностного слоя самого ядра. Поверхностные молекулы диоксида кремния, взаимодействуя с водой, дают кремниевую кислоту, которая диссоциирует:



Крупные и малоподвижные анионы SiO_3^{2-} остаются на поверхности ядра, а ионы водорода переходят в жидкую фазу.

Мицеллы, образованные глинистыми частицами можно представить схемой:



6.2. Электрокинетические явления

Из строения мицеллы (рис.35) видно, что в ней формируется двойной электрический слой, состоящий из потенциалообразующих ионов, адсорбированных на твердой фазе-ядре и противоионов, которые находятся в жидкой фазе. В результате между твердой фазой и раствором возникает разность потенциалов. По мере удаления от поверхности твердой фазы потенциал уменьшается (рис.36).

В адсорбционном слое он уменьшается по прямой, как в плоском конденсаторе. В диффузном слое снижение потенциала происходит по кривой, так как противоионы в нем распределены неравномерно.

Полное падение потенциала от его значения на поверхности до нулевого значения соответствует максимальной разности потенциалов между образующими ионами и всеми противоионами.

Эту максимальную разность называют *термодинамическим потенциалом* (φ).

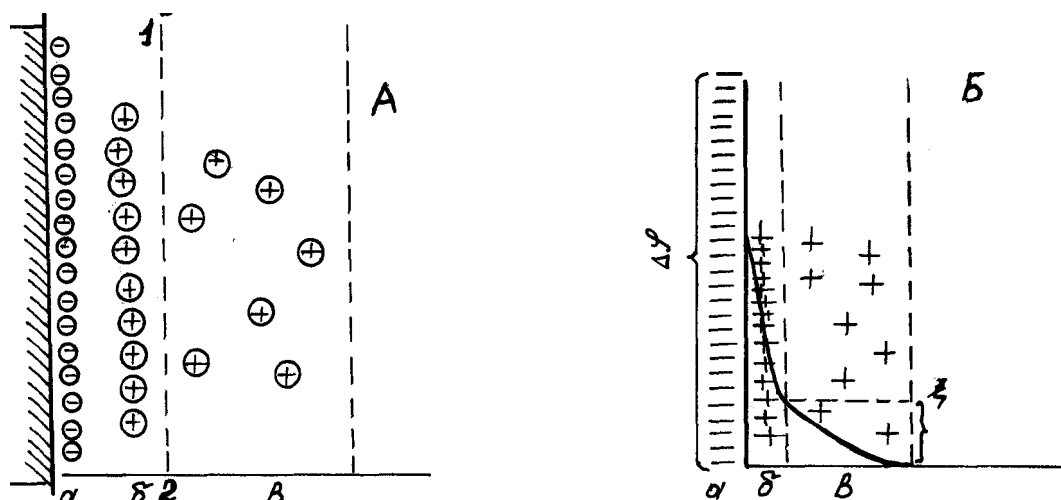


Рис. 36. Схема строения двойного электрического слоя (А) и изменения величиной φ - и ξ - потенциалов (Б):

а - потенциалопределяющие ионы; б- адсорбционный слой противоионов; в - диффузный слой.

При диффузном и кинетическом (броуновском) движении коллоидных частиц или при наложении электрического поля происходит скольжение гранулы относительно диффузного слоя. На границе скольжения 1-2, которая лежит между адсорбционным и диффузными слоями противоионов возникает разность потенциалов, называемая *электрокинетическим* или *дзета-потенциалом* (ξ),

Наличие в адсорбционном слое противоионов снижает величину потенциала, поэтому электрокинетический потенциал составляет часть термодинамического потенциала.

Как видно из рис. 36. величина дзета-потенциала зависит от толщины диффузного слоя противоионов. Чем больше размыт этот слой, тем больше величина потенциала. При переходе ионов диффузного слоя в адсорбционный происходит сжатие диффузного слоя и понижение дзета-потенциала, термодинамический потенциал при этом не меняется. Если диффузный слой противоионов предельно сжат, дзета-потенциал равен нулю. Такое состояние коллоидной частицы называется *изоэлектрическим*.

Толщина адсорбционного и диффузионного слоев и, следовательно, величина дзета-потенциала зависит от различных факторов: добавок электролитов, от концентрации электролитов, присутствующих в растворе, природы дисперсионной среды и от температуры.

При добавке индифферентных электролитов (не имеющих ионов,

способных достраивать кристаллическую решетку вещества дисперсной фазы) часть противоионов из диффузионного слоя вытесняется в адсорбционный слой, в результате чего дзета-потенциал уменьшается.

Добавление электролита, один из ионов которого одинаков с противоионами диффузного слоя, может привести к снижению ξ -потенциала до нулевого значения, соответствующего изоэлектрическому состоянию системы.

При добавках электролита, один из ионов которого способен достраивать кристаллическую решетку дисперсной фазы, дзета-потенциал сначала возрастает, а после достижения максимума - снижается. Это связано с тем, что при малых концентрациях электролита происходит достраивание кристаллической решетки, а при больших концентрациях, по мере завершения достройки кристаллической решетки начинает сжиматься диффузный слой.

На величину ξ -потенциала сильно влияет pH дисперсной среды. Это объясняется тем, что водородные ионы вследствие малого радиуса и гидроксильные ионы, обладающие большим дипольным моментом, хорошо адсорбируются поверхностью ядра, изменяя потенциал гранулы.

При разбавлении дисперсных систем толщина диффузного слоя увеличивается за счет перехода части противоионов из адсорбционного слоя, одновременно происходит десорбция потенциалообразующих ионов, что приводит к увеличению дзета-потенциала.

С повышением температуры дзета-потенциал растет, так как увеличивается тепловое движение ионов - толщина диффузионного слоя возрастает, и одновременно возрастает десорбция потенциалопределяющих ионов.

Электрокинетический потенциал имеет большое значение при характеристике дисперсных систем и, в частности, отражает их устойчивость и структурообразование.

Наличие электрического заряда у коллоидных частиц (гранул) обуславливает возможность движения их в постоянном электрическом поле. При этом противоионы диффузного слоя движутся в направлении, противоположном грануле. Поскольку противоионы увлекают с собой свои сольватные (гидратные) оболочки вместе с ними происходит перемещение и молекул растворителя (воды) (рис.37).

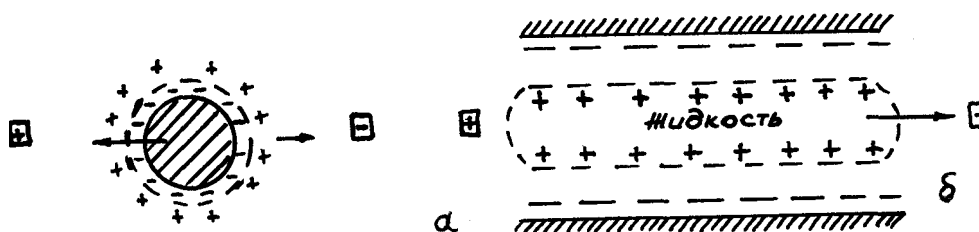


Рис. 37. Схема движения твердых частиц при электрофорезе (а) и жидкости при электроосмосе (б)

Явление движения частиц дисперсной фазы (коллоидных и грубодисперсных) под действием электрического поля называется *электрофорезом*. Движение жидкости дисперсной среды через пористое твердое тело при наложении внешней разности потенциалов получило название *электроосмоса*. Впервые эти явления были обнаружены в 1807 г. профессором МГУ Ф.Ф. Рейссом. В кусок влажной глины он поместил две стеклянные трубки, в которые насыпал чистый кварцевый песок (выполняющий роль капиллярно-пористого тела), заполнил водой и вставил электроды (рис. 38). При пропускании постоянного тока отрицательно заряженные частицы глины двигались к аноду, что внешне выражалось в появлении мути в анодной трубке (электрофорез), а нескомпенсированные ионы диффузной части и молекулы воды - к катоду (электроосмос). При этом уровень воды в катодной трубке повышался, в анодной - понижался.

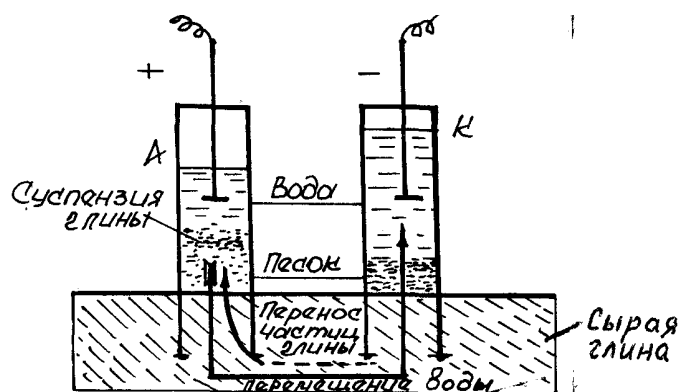


Рис.38. Схема опыта Рейсов

В опыте Рейсса взаимное перемещение жидкой и твердой фаз вызвано внешним электрическим полем. Позднее были открыты явления, обратные электрофорезу и электроосмосу: возникновение разности потенциалов при механическом перемещении фаз относительно друг друга.

При движении дисперсных частиц в неподвижной жидкости, например, при оседании крупинки песка или частичек глины в воде или

всплывании капелек жидкости возникает определенная разность потенциалов между различными слоями жидкости. Указанное явление обратное электрофорезу. Возникающая разность потенциалов называется *потенциалом седиментации* (рис. 39, а).

Если жидкость протекает (обычно под давлением) через пористое тело или капилляр, на противоположных сторонах тела или капилляра появляется разность потенциалов, препятствующая протеканию жидкости. Это явление обратное электроосмосу. Возникающая при этом разность потенциалов носит название *потенциала течения* (рис. 39, б).

Аналогичные процессы отмечаются при течении тонкого слоя жидкости по поверхности твердого тела, причем разность потенциалов пропорциональна скорости движения жидкости.

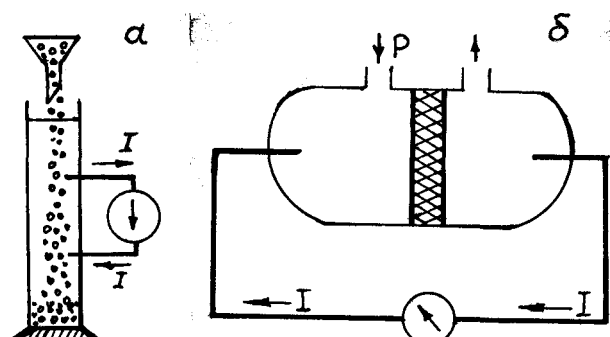


Рис.39. Схема возникновения токов и потенциалов течения (а) и седиментации (б)

Перечисленные явления относительного перемещения твердой и жидкой фаз, приводящие к возникновению электрического поля, называют *электрокинетическими*. Они свойственны не только коллоидным растворам, но и грубодисперсным системам.

По показателям электрофореза или электроосмоса может быть найдена величина дзета-потенциала, которая вычисляется по уравнению:

$$\xi = U \frac{4\pi\eta l}{\varepsilon E}, \quad (34)$$

где U - скорость перемещения дисперсных частиц; η - вязкость дисперсной среды; l - расстояние между электродами; ε - диэлектрическая проницаемость среды; E - разность потенциалов между электродами.

Потенциал течения (фильтрации) определяется по формуле Гельмгольца-Смолуховского.

$$E_{\phi} = \frac{p\varepsilon\xi}{4\pi k\eta}, \quad (35)$$

Он пропорционален перепаду давления p , диэлектрической проницаемости жидкости ε , электрокинетическому потенциалу ξ и обратно пропорционален электропроводности- k и вязкости η электролита. Потенциал

седиментации можно получить из уравнения Гелмгольца-Смолуховского, если заменить давление общей движущей силой седиментирующей дисперсной фазы, которая зависит от радиуса и плотности частиц и жидкой среды, ускорения силы тяжести и числа частиц в единице объема.

Электрокинетические явления имеют большое практическое значение.

Обычно при бурении, цементировании и спуско-подъемных операциях между скважиной и пластами наблюдается значительный перепад давления, сопровождающийся фильтрацией жидкости. При этом в капиллярах пласта перемещается подвижный слой жидкости, увлекающий часть избыточных ионов, в результате возникают потенциалы течения. В буровых растворах осаждаются частицы глины и особенно интенсивно частицы утяжелителей и выбуренных пород, что приводит к возникновению потенциалов седиментации, которые могут достигать 120-130 мВ.

Электрокинетические явления играют важную роль в процессе приготовления качественных буровых растворов, при структурообразовании и стабилизации обработкой химическими реагентами, при фильтрации в проницаемые пласты. Так, методом электрофореза, например, понижают вязкость обычных и утяжеленных глинистых растворов. Электроосмос применяют для пропитки пород соответствующими растворами с целью создания искусственной смазки из разжиженного грунта для ликвидации прихватов бурового инструмента.

Под влиянием электрического тока меняется характер взаимодействия глинистых частиц с добавками стабилизаторов и других веществ, что отражается на изменении свойств глинистых растворов, на изменении свойств цементных растворов.

Электрофорез и электроосмос применяют при электрохимическом методе крепления стволов скважин. Электрохимический метод крепления стенок скважины основан на применении постоянного тока в сочетании с использованием тампонажных смесей (смеси цемента, глины, шлака с добавками ускорителей сроков схватывания). Электроосмотическое обезвоживание приводит к уплотнению породы, ускоряет диффузию электролитов, повышает концентрацию раствора и усиливает процесс кристаллизации с образованием кристаллогидратов. При электрофорезе на поверхности стенок скважины осаждаются плотные, непроницаемые корки из разбавленных цементных растворов. Электрообработка постоянным током тампонажного раствора позволяет заметно ускорить схватывание, повысить механическую прочность камня, устойчивость его в агрессивных средах. Электрофорез используют при обезвоживании сырых нефтей. Электроосмос лежит в основе интенсификации добычи нефти путем вытеснения ее из пластов водой.

Электрокинетические явления используют и при разведке нефтяных и газовых залежей. Если буровой раствор, используемый в разведочных скважинах, имеет иную концентрацию минерализаторов, чем пластовая вода, то в месте их соприкосновения, при диффузии растворов в пласт или

наоборот, возникают диффузные разности потенциалов - потенциалы течения. Измеряя эти разности потенциалов, можно установить местоположение пористых пластов -вместилищ нефти и газа.

Потенциалы течения возникают и при течении природных вод в земной коре через грунты и горные породы, в результате образуются естественные электрические поля. Исследование этих полей, их аномалий, обусловленных залеганием проводящих рудных тел используется геофизиками при разведке полезных ископаемых.

6.3. Устойчивость дисперсных систем

Гетерогенные дисперсные системы и особенно коллоидные растворы: в отличие от истинных растворов вследствие их большой удельной поверхности обладают большим избытком поверхностной энергии, что обуславливает их термодинамическую неустойчивость. В дисперсных системах с той или иной скоростью протекают самопроизвольные процессы, ведущие к уменьшению поверхности раздела между дисперсной фазой и дисперсной средой, т.е. к укрупнению частиц дисперсной фазы и к разделению фаз. На скорость этих процессов влияют различные факторы: температура, свет, электричество, изменение концентрации, механические воздействия, присутствие посторонних веществ. Поэтому, несмотря на термодинамическую неустойчивость, дисперсные системы оказываются вполне устойчивыми кинетически, не изменяясь заметно в течение длительного времени. Таким образом, устойчивость дисперсных систем - это сохранение во времени исходной степени дисперсности и равномерного распределения частиц дисперсной фазы в дисперсионной среде. Знание основных факторов устойчивости дисперсных систем и причин, ведущих к нарушению, позволяет направленно управлять технологическими свойствами дисперсных систем, в частности, буровых растворов. Н.П.Песков ввел понятие о кинетической (седиментационной) и агрегативной устойчивости дисперсных систем.

Кинетическая устойчивость обусловлена способностью дисперсных частиц удерживаться во взвешенном состоянии под влиянием броуновского движения.

Агрегативная устойчивость характеризуется способностью частиц дисперсной фазы противодействовать их укрупнению, слипанию и тем самым сохранить определенную дисперсность.

Агрегативная устойчивость гетерогенных дисперсных систем объясняется прежде всего наличием одноименного электрического заряда частиц дисперсной фазы, который вызывает их взаимное отталкивание. С увеличением значения электрокинетического потенциала растет устойчивость дисперсных систем. Кроме электрического фактора стабилизации, в обеспечении устойчивости могут принимать участие сольватные (гидратные) слои, возникающие на поверхности частиц

дисперсной фазы вследствие адсорбционного взаимодействия с молекулами или ионами дисперсной среды. Сольватные слои заметно снижают поверхностную энергию дисперсной фазы и тем самым уменьшают стремление частиц к укрупнению. Сольватные оболочки благодаря своей высокой вязкости, упругости и сопротивлению сдвига при сближении частиц не успевают выдавиться из зазора между ними, оказывая механическое сопротивление и как бы расклинивающее действие, препятствующее контакту частиц и их слипанию. Устойчивость дисперсных систем значительно повышается при добавлении к ним поверхностно-активных веществ и особенно высокомолекулярных соединений, адсорбирующихся на границе раздела фаз. Растворы этих веществ образуют на поверхности дисперсных частиц прочные твердообразные адсорбционно-сольватные слои. Соединения, входящие в состав подобных слоев, исполняют роль стабилизаторов. Эти ориентированные адсорбционно-сольватные слои не разрушаются при сближении частиц. Так, создание на поверхности глинистых частиц защитного слоя из карбокси-метилцеллюлозы является надежным фактором устойчивости промывочной буровой жидкости. Образование таких адсорбционных защитных слоев П.А.Ребиндер назвал *структурно-механическим фактором* стабилизации дисперсных систем. Этот механизм стабилизации имеет место, как в полярных, так и в неполярных средах.

Нарушение агрегативной устойчивости дисперсных систем выражается в укрупнении твердых частиц путем их слипания с образованием более крупных агрегатов (явление *коагуляции*) или слияния жидких частиц в случае эмульсий (явление *коалесценции*).

В золях и тонких суспензиях, частицы которых обладают определенной растворимостью в дисперсной среде, нарушение агрегативной устойчивости может произойти в результате перекристаллизации частиц дисперсной фазы, приводящей к их росту. Образующиеся в результате агрегативной неустойчивости агрегаты частиц или агрегаты, выросшие в результате перекристаллизации частиц, приводят к потере седиментационной устойчивости.

6.3.1. Коагуляция коллоидных растворов

Механизм коагуляции. Устойчивость коллоидных систем зависит от соотношения межмолекулярных сил притяжения между частицами и электрических сил отталкивания, препятствующих коагуляции. Интенсивность притяжения и отталкивания зависит от расстояния между частицами. Межмолекулярные силы проявляются на малых расстояниях - порядка радиуса частиц (несколько десятых долей нанометра). Электрические силы отталкивания возникают только тогда, когда происходит перекрытие диффузных слоев частиц. Если диффузные слои обладают достаточной толщиной, то силы отталкивания преобладают над

силами притяжения. Возникает энергетический барьер между частицами, препятствующий их сближению.

С уменьшением толщины двойного электрического слоя (диффузной части) электрокинетический потенциал уменьшается, уменьшаются электростатические силы отталкивания и одновременно возрастают силы межмолекулярного притяжения: энергетический барьер снижается и наступает коагуляция.

Коагуляцию могут вызвать все факторы, которые способствуют понижению величины электрокинетического потенциала частиц и сольватации (дегидратации) ионов диффузного слоя, что приводит к сжатию диффузной части двойного слоя и к понижению механической прочности сольватных оболочек, разъединяющих частицы.

К таким факторам относятся: добавление электролита и неэлектролита, изменение температуры и давления, механические воздействия, действие электрического поля, длительность хранения и т.д. Из них наибольшее практическое значение имеет коагуляция электролитами.

Коагуляция электролитами. Все электролиты вызывают коагуляцию. Вещество, коагулирующее дисперсную фазу коллоидной системы, называется *коагулянтом*, а ион, вызывающий этот процесс, - *коагулятором*. Введенные в коллоидный раствор ионы электролита-коагулянта десольватируют (дегидратируют) ионы диффузного слоя, способствуя переходу их в адсорбционный слой. При этом происходит сжатие диффузного слоя, понижение давления расклинивания и уменьшение сил электростатического отталкивания. В результате создаются более благоприятные условия для преобладания сил притяжения между коллоидными частицами над силами отталкивания.

При увеличении концентрации электролита в растворе электрокинетический потенциал уменьшается, при его определенном значении - *критическом потенциале* наступает коагуляция. Значения критического потенциала неодинаковы для различных зольей и для разных электролитов-коагуляторов. В большинстве случаев критический потенциал близок к 0,03 В, а дзета-потенциал в устойчивом состоянии золя имеет значения 0,07 В и выше. Минимальной же устойчивости частиц отвечает изоэлектрическое состояние ($\xi=0$).

Для начала явной, т.е. различимой глазом коагуляции необходимо прибавить к золю некоторое минимальное количество электролита, называемое *порогом коагуляции*. Порог коагуляции выражают в миллимолях электролита на I литр золя (ммоль/л). Обычно порог коагуляции определяют по помутнению коллоидного раствора. При концентрациях электролита меньше порога коагуляция протекает незаметно для невооруженного глаза и поэтому эта начальная стадия процесса называется *скрытой коагуляцией*.

Скорость коагуляции коллоидного раствора зависит от концентрации электролита. Протекание процесса коагуляции во времени можно наблюдать по изменению свойств коллоидного раствора: изменению окраски, яркости

опалесцирующего конуса Тиндаля, по усилению мутности. Наиболее надежным методом наблюдения процесса коагуляции во времени является метод подсчета числа частиц за определенный промежуток времени в ультрамикроскопе. Зависимость скорости коагуляции коллоидной системы (v) от концентрации электролита (C) представлена на рис.40.

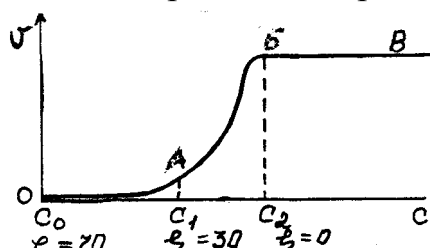


Рис. 40. Зависимость скорости коагуляции от концентрации электролита

Если концентрация электролита - коагулянта ниже порога коагуляции – C_1 , отвечающего критическому значению потенциала (30 мВ), то скорость коагуляции так мала, что можно считать коллоидный раствор устойчивым. Участок OA кривой скорости коагуляции отвечает периоду скрытой коагуляции и характеризует *зону устойчивости* золя. При повышении концентрации коагулянта выше пороговой скорость коагуляции увеличивается и начинается явная коагуляция. Явная коагуляция делится на две зоны: *медленная коагуляция* (участок кривой AB), при которой всякое увеличение концентрации электролита ускоряет коагуляцию, и *быстрая коагуляция* (участок кривой BB), когда дальнейшее повышение концентрации выше C_2 уже не влияет на скорость, так как при этой концентрации дзета-потенциал становится равным нулю.

Медленная коагуляция длится часами и сутками, быстрая коагуляция - протекает за секунды и даже доли секунды.

Скорость коагуляции определяется интенсивностью броуновского движения, энергией взаимодействия частиц и начальной концентрацией частиц в системе. Установлено, что слипаются лишь те частицы, у которых по какой-либо причине снизился до критического значения дзета-потенциал, или частицы, обладающие большей скоростью и при столкновении попадающие в сферу взаимного притяжения.

Медленное протекание процесса коагуляции обуславливается тем, что лишь небольшое число столкновений коллоидных частиц приводит к их слипанию. При быстрой коагуляции к слиянию приводит каждое столкновение коллоидных частиц. Коагулирующая способность (величина, обратная порогу коагуляции) электролита связана с зарядом

ионов. Коагулирующим действием в электролите обладают ионы, которые имеют заряд, противоположный знаку заряда коллоидной частицы.

Коагулирующая способность иона-коагулятора возрастает с повышением его заряда (правило Шульца-Гарди).

Это объясняется тем, что многозарядные ионы имеют повышенную адсорбционную способность по сравнению с однозарядными и проникают в адсорбционную часть двойного электрического слоя легче и в больших количествах, замещая там противоионы. Накопление таких ионов в адсорбированном слое сопровождается уменьшением не только электрокинетического потенциала, но и диффузного слоя (рис. 41). Это влечет за собой понижение сил электростатического отталкивания и расклинивающего действия гидратных (сольватных) оболочек диффузных ионов, разъединяющих коллоидные частицы.

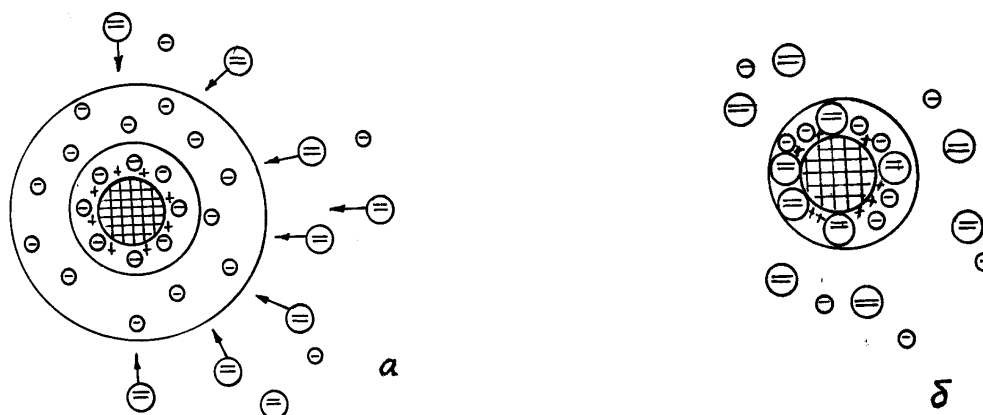


Рис. 41. Снятие заряда с коллоидной частицы при добавлении электролита с двухзарядными анионами;

а - до начала коагуляции гранула заряжена положительно;

б - гранула стала электронейтральной.

Советскими учеными Б.В.Дерягиным и Д.Д.Ландау (1941г.) установлена количественная зависимость между величиной заряда иона-коагулятора и его порогом коагуляции (γ_k):

$$\gamma_k = B 1/z^6, \quad (36)$$

где B - константа, зависящая от сил ван-дер-ваальсовского взаимодействия, диэлектрической постоянной среды, температуры и соотношения зарядов катиона и аниона.

Из уравнения (36) следует, что значения порогов коагуляции для одно-, двух- и трехзарядных ионов относятся, как

$$1/1^6 : 1/2^6 : 1/3^6 = 729 : 11 : 1.$$

Эти соотношения в действительности меньше, что связано с влиянием на коагуляцию ряда факторов, входящих в константу B . Порог коагуляции для однозарядных ионов составляет 25-150, двухзарядных 0,5~2, у трехзарядных 0,01-0,1 ммоль/л.

При значительном увеличении концентрации добавленных многозарядных ионов или ионов OH^- их может адсорбироваться на коллоидных частицах такое количество, что гранулы могут не только стать электроотрицательными, но и перезарядиться. При этом гранулы приобретают знак заряда избыточно адсорбированных ионов добавленного электролита и снова становятся устойчивыми. Дальнейшее увеличение концентрации электролита вновь приводит к коагуляции частиц. Такое чередование состояний электронейтральности и заряженности частиц называют чередованием зон коагуляции или явлением *неправильных рядов* (рис. 42).

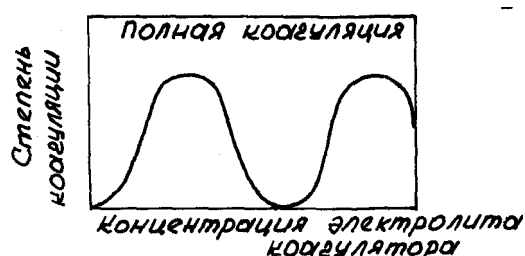
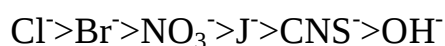
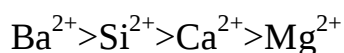
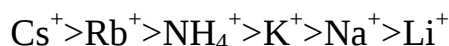


Рис.42. Неправильные ряды при коагуляции

Зоны устойчивости соответствуют очень низким и достаточно высоким концентрациям электролита. После 1-й и 2-й зон устойчивости следуют зоны коагуляции. Знак заряда коллоидных частиц при переходе системы из 1-й зоны устойчивости через зону коагуляции во 2-ю меняется на противоположный. Чередование зон устойчивости и коагуляции в зависимости от количества вводимого коагулянта необходимо учитывать при выборе оптимального количества реагента, необходимого для обработки буровых растворов. Коагулирующая способность ионов с одинаковым зарядом возрастает с увеличением радиуса иона-коагулятора. Это является следствием того, что при этом уменьшается степень гидратации этих ионов и увеличивается адсорбционная способность. По коагулирующей способности ионы с одинаковым зарядом располагаются в ряды, которые совпадают с так называемыми лиотропными рядами, в которых ионы располагаются по изменению их адсорбционной способности:



Коагулирующее действие ионов органических соединений проявляется значительно сильнее по сравнению с соответствующими им по заряду неорганическими ионами. Это объясняется более высокой адсорбируемостью органических ионов.

Коагуляция смесями электролитов. При коагуляции смесью двух электролитов возможны три случая: а) если ионы имеют одинаковый заряд и незначительно отличаются друг от друга по размеру и степени гидратации, их коагулирующее действие суммируется; б) если ионы-коагуляторы отличаются по величине заряда, то коагулирующая способность иона с меньшим зарядом подавляется полизарядным. Это явление носит название *антагонизма ионов*. Антагонизм ионов объясняется конкуренцией ионов за адсорбционные центры на поверхности коллоидных частиц, в результате ионы одного электролита понижают адсорбцию ионов другого электролита; в) иногда смешиваемые ионы взаимно усиливают коагулирующее действие друг друга. Такое явление называется *синергизмом* ионов. Явление синергизма может быть обусловлено образованием из добавленных электролитов многозарядных комплексных ионов, обладающих сильным коагулирующим действием.

Воздействие смеси электролитов на различные буровые растворы имеет большое практическое значение в связи с использованием для их обработки речной и морской воды и особенно многосолевых отходов химической и металлургической промышленности, а также в связи с тем, что в процессе использования буровых растворов, они контактируют с пластовыми водами, содержащими сложные смеси электролитов.

Взаимная коагуляция. Если к золю с отрицательно заряженными частицами добавить золь с положительно заряженными частицами, то произойдет их взаимная коагуляция; каждый золь по отношению к другому выполняет роль электролита-коагулянта. При слиянии таких золь происходит перекрытие диффузных слоев и возникает электрическое притяжение противоположно заряженных коллоидных частиц, что и приводит к их агрегации. Взаимная коагуляция распространена в природе.

Например, при смешении пластовой минерализованной и речной воды. В результате их взаимодействия и коагуляции находящихся в них частиц образуются различные осадочные толщи, в которых обычно залегают нефть. Взаимной коагуляцией пользуются для очистки воды, при подготовке для закачки её в пласт в процессе заводнения.

Коагуляция под действием физических факторов. Коагуляция в результате механического воздействия наблюдается при перемешивании коллоидных систем, при перекачке через трубопроводы, например, при циркуляции глинистого раствора во время бурения. Причины коагуляции обусловлены диспергированием частиц при недостатке стабилизатора и временным нарушением адсорбционного равновесия стабилизатора у поверхности коллоидных частиц. Это способствует сближению частиц на расстояние, где уже действуют межмолекулярные силы, что приводит к слипанию частиц. Это обстоятельство необходимо учитывать на практике, например, при подборе рецептур обработки глинистых растворов, особенно для глубоких скважин.

Коагуляция может произойти и при разбавлении или концентрировании коллоидной системы (например, у глинистых растворов или цементных смесей). Коагуляция при разбавлении обусловлена десорбцией стабилизирующего электролита с поверхности частиц. Наряду с этим при разбавлении может происходить гидролиз либо самого вещества частицы, либо вещества, добавляемого в коллоидную систему для регулирования его свойств (понижителя вязкости, ПАВ и др.), что также приводит систему в неустойчивое состояние. Если разбавлять коллоидную систему природной водой, содержащей электролиты, коагуляция системы может произойти и под действием электролитов. При концентрировании коллоидных систем (глинистых растворов на специальных установках) коагуляция объясняется увеличением числа столкновений частиц друг с другом.

При нагревании коллоидных систем усиливается броуновское движение частиц и растет число их возможных столкновений, одновременно происходит десорбция стабилизатора с поверхности частиц и уменьшение сольватной оболочки, что и приводит к потере устойчивости и коагуляции.

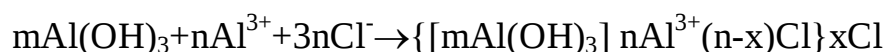
При замораживании причиной коагуляции является отнятие воды от дисперсной фазы в результате вымораживания. Коагулирование успешнее протекает при замораживании всей массы золя. В этих условиях вследствие увеличения объема в замороженной системе развиваются большие давления

под действием которых частицы дисперсной фазы приходят во взаимный контакт и слипаются. Использование холода дает возможность дополнительного углубления скважин. В процессе длительного хранения коллоидных систем (в частности, буровых растворов в запасных емкостях) может происходить самопроизвольная коагуляция. Она объясняется медленно протекающими химическими изменениями в системе. Механизм и особенности коагуляции коллоидных систем в неводных дисперсионных средах (растворы на нефтяной основе) еще мало изучены. Установлено, что в неводных средах коллоидные частицы, так же, как и в водных, имеют двойной электрический слой и обладают дзета-потенциалом. К таким золям с некоторыми коррективами применима вышеописанная теория коагуляции в водных растворах. Поскольку в неводных средах в связи с малым значением диэлектрической проницаемости среды заряд частиц обычно невелик, органозоли менее устойчивы, чем гидрозоли. Устойчивость органозолей также обусловлена двойным электрическим слоем, сольватацией частиц, химическим взаимодействием среды с дисперсной фазой.

При коагуляции вместе с уменьшением числа частиц и их укрупнением; происходит изменение свойств растворов; понижается скорость диффузии и фильтрации частиц, увеличивается скорость седиментации, изменяется вязкость, плотность системы. Все это следует учитывать при практическом использовании коллоидных систем, в том числе глинистых и цементных растворов.

6.3.2. Пептизация

Пептизацией называется процесс перехода осадков во взвешенное состояние под действием внешних факторов, т.е. процесс, обратный коагуляции. Вещества, способствующие этому процессу, называют *пептизаторами*. Пептизаторы являются стабилизаторами дисперсных систем и могут быть веществами как ионной (электролиты), так и молекулярной природы. Действие электролита - пептизатора заключается в том, что один из его ионов адсорбируется на поверхности частиц осадка, выполняющих роль ядра и сообщает им заряд. Это ведет к увеличению электрокинетического потенциала дисперсных частиц и степени их сольватации (гидратации). Например, при прибавлении $AlCl_3$ к осадку $Al(OH)_3$ потенциалоопределяющие ионы Al^{3+} адсорбируются частицами осадка, повышая их электрический заряд, что приводит к образованию электрического слоя достаточной толщины. Приобретая заряд, частицы отталкиваются друг от друга и благодаря броуновскому движению переходят во взвешенное состояние (состояние золя):



В некоторых случаях пептизация вызывается заменой иона диффузного слоя другими ионами с меньшим зарядом. В результате такой замены у частиц

возрастает толщина диффузного слоя, дзета-потенциал и толщина гидратных оболочек, что приводит к разрыву связей между ними. Пептизация такого типа имеет место в глинах. Поскольку ионы Ca^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} обладают большой коагулирующей способностью, то при замене их в поглощающем комплексе на ионы натрия происходит утолщение вокруг частиц гидратных оболочек, усиление их расклинивающего воздействия. Это приводит к пептизации рыхлых осадков глинистых частиц и к переходу их при достаточном количестве дисперсной среды в состояние суспензии или золя.

Иногда осадок, образовавшийся в результате коагуляции под действием электролита, можно пептизировать вымыванием из него ионов-коагуляторов, что приводит к уменьшению их концентрации и переходу частиц противоионов из адсорбированного в диффузный алой. Электрокинетический потенциал при этом возрастает.

Пептизирующее действие оказывают и органические поверхностно-активные вещества. Адсорбируясь из растворов на поверхность зерен, например, цементов или горных пород, молекулы ПАВ проникают в микрощели поверхности, образуют адсорбционно-сольватные слои, проявляющие свое расклинивающее действие и разрывающие зерна минералов на частицы коллоидных размеров.

На скорость пептизации влияют многие факторы: концентрация и химические свойства пептизатора, количество и состояние осадка, механические воздействия, температура и др.

При увеличении количества пептизатора степень пептизации увеличивается, достигая определенного предела. При большом избытке пептизатора может наступить коагуляция.

При постоянном количестве пептизатора и возрастающем количестве пептизируемого осадка скорость перехода его во взвешенное состояние сначала увеличивается, достигая максимума, а затем падает (правило осадка В.Оствальда и Л.Буцзага). Это объясняется следующим. Для пептизации осадка необходимо лишь незначительное количество пептизатора. В начале процесса пептизации, когда осадка мало, а пептизатора много, процесс идет энергично. По мере увеличения массы осадка количество пептизатора на одну его частицу уменьшается, скорость пептизации падает.

Пептизации подвергаются только те осадки, в которых между частицами сохраняются небольшие сольватные (гидратные) оболочки или двойной электрический слой, т.е. осадки, имеющие рыхлую коагуляционную структуру (см. с.). Если коллоидные частицы соединяются непосредственно поверхностями, то коагуляция будет необратимой, и полученный осадок практически не поддается пептизации.

Лучше всего пептизируются свежееосажденные осадки. В старых осадках наблюдаются процессы кристаллизации и уплотнения частиц, вследствие чего способность таких осадков к пептизации уменьшается.

Механические воздействия (встряхивание, перемешивание, ультразвук) способствуют проникновению пептизатора к частицам осадка, отрыву частиц

от агрегатов и переходу их во взвешенное состояние. Температура оказывает на пептизацию различное влияние, но чаще с повышением температуры скорость её возрастает.

Явление пептизации имеет существенное значение в различных производственных процессах, в том числе при получении высокодисперсных глинистых и цементных растворов. Оно также, оказывает влияние на природные процессы.

7. МИКРОГЕТЕРОГЕННЫЕ СИСТЕМЫ

К микрогетерогенным системам относятся суспензии, эмульсии, пены и аэрозоли, имеющие более низкую степень дисперсности ($>10^{-7}$ м), чем коллоидные растворы. С коллоидными растворами эти системы сближает наличие гетерогенности и сильно развитой поверхности раздела фаз, что приводит к агрегативной неустойчивости. Агрегативную устойчивость таким системам можно придать добавлением стабилизатора. В отличие от коллоидных растворов из-за отсутствия броуновского движения микрогетерогенные системы кинетически неустойчивы и способны к заметному оседанию частиц под действием силы тяжести или их всплыванию (если плотность вещества частиц меньше плотности среды).

На практике чаще всего приходится иметь дело со смешанными системами. Это относится, например, к глинистым растворам, которые могут одновременно содержать в своем составе коллоидные растворы и суспензии (частишки глины в воде), эмульсии (нефть и вода), пены (газы в воде), выбуренную породу (газ в порах твердого вещества).

Микрогетерогенные системы широко распространены в природе и имеют важное значение в нефтедобывающей промышленности.

7.1. Суспензии

Суспензиями или *взвесями* называются микрогетерогенные системы (размер частиц 10^{-5} - 10^{-7} м) с жидкой дисперсионной средой и твердой дисперсной фазой. К суспензиям относятся увлажненные почвы и грунты, промывочные жидкости и цементные растворы. Суспензии можно получить, как и золи, методами конденсации и диспергирования. Однако в производственной практике их получают в основном диспергированием нерастворимых твердых веществ непосредственно в жидкой среде или взмучиванием в этой среде предварительно полученного порошка необходимой степени дисперсности. В качестве дисперсной фазы могут быть использованы порошки глин, цемента, шлака, молотого песка и других материалов. Дисперсной средой могут служить вода, нефть, дизельное топливо и другие жидкости.

Вследствие более широкой степени дисперсности суспензии, в отличие от коллоидных растворов, одновременно поглощают и отражают свет, в

проходящем свете мутны, кинетически неустойчивы и поэтому не обнаруживают осмотического давления и не способны к диффузии.

Как и коллоидные растворы суспензии агрегативно неустойчивы. Агрегативную устойчивость они приобретают в случае, если поверхность вещества дисперсной фазы лиофильна, т.е. смачивается дисперсной средой. При этом частицы суспензии покрыты упругими сольватными оболочками, образованными непосредственно из молекул среды и обладающими расклинивающим действием. Поэтому агрегативно устойчивы обычно суспензии гидрофильных минеральных порошков глин, кварца, известняка в воде и суспензии гидрофобной сажи в неполярных углеводородах.

Устойчивость суспензий в воде может быть повышена вследствие того, что частицы многих веществ способны отдавать ионы в дисперсной среде или адсорбировать их из неё. При этом вокруг частиц формируется двойной электрический слой с определенной величиной дзета-потенциала. Значение дзета-потенциала суспензии близко к потенциалу зольей, и агрегативная устойчивость в этом случае определяется электростатическим отталкиванием одноименно заряженных частиц. В определенных случаях адсорбция электролитов, как и в золях, может наоборот повести к снижению дзета-потенциала и к агрегации (коагуляции) суспензии.

Суспензии в разных средах стабилизируют, добавляя растворимое в дисперсной среде поверхностно-активное вещество. Молекулы ПАВ, адсорбируясь на поверхности частиц, выравнивают разность полярностей между частицей и средой, придавая частицам способность к смачиванию. Таким образом, ПАВ делают возможным образование сольватной оболочки вокруг частиц дисперсной фазы (рис. 43).

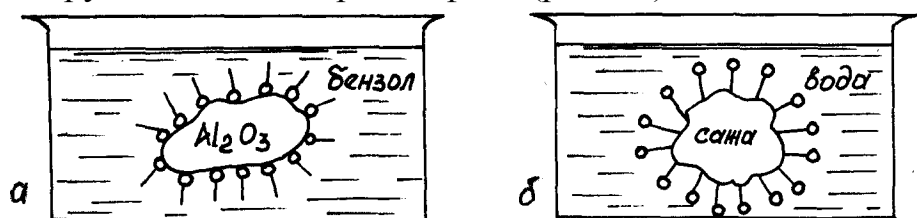


Рис. 43. Схема стабилизации суспензий молекулами ПАВ:

а - в углеводородной среде; б - в воде.

Стабилизацию суспензий можно осуществить и с помощью добавок ВИС. Механизм их стабилизирующего действия аналогичен механизму защиты лиофобных зольей. (см. с.)

По концентрации суспензии могут быть разбавленными или концентрированными, которые называются *пастами*.

7.2. Эмульсии

Эмульсиями называются микрогетерогенные дисперсные системы, состоящие из двух практически нерастворимых друг в друге жидкостей,

одна из которых распределена в другой преимущественно в виде сферических частиц - капелек с радиусом 10^{-4} - 10^{-7} м.

Эмульсии обычно получают механическим диспергированием (эмульгированием) одной жидкости в другой. Для диспергирования применяют различные мешалки, смесители, ультразвук. Одной из фаз эмульсии обычно является полярная жидкость (вода или водный раствор), другой неполярная или малополярная органическая жидкость (бензол, бензин, керосин, дизельное топливо, масло, нефть), которую независимо от природы называют *маслом*.

В зависимости от полярности дисперсной фазы и дисперсионной среды эмульсии подразделяют на два типа. Если дисперсная фаза представлена неполярной жидкостью, то такие эмульсии называются *эмульсиями первого типа, прямыми* или *масло в воде (М/В)*. Если, наоборот, дисперсная фаза - полярная жидкость, то такие эмульсии называются *эмульсиями второго типа, обратными* или *вода в масле (В/М)* (рис. 44).

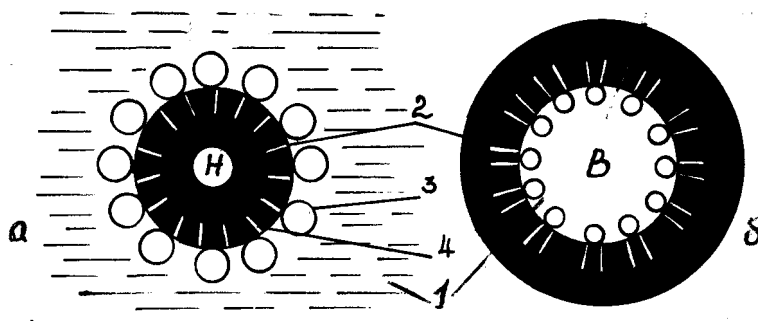


Рис. 44. Эмульсии прямого типа (а) и обратного типа (б):

1- водная фаза; 2- углеводородная (нефтяная) фаза;

3- полярная часть эмульгатора; 4- неполярная часть эмульгатора

По содержанию дисперсной фазы в объемных процентах эмульсии делятся на *разбавленные* (до 0,1%), *концентрированные* (до 74%) и *высококонцентрированные* (более 74%).

Под влиянием межмолекулярных сил капли дисперсной фазы в разбавленных и концентрированных растворах принимают сферическую форму. В высококонцентрированных эмульсиях капли настолько сближены, что деформируют друг друга, приобретая форму многогранников, разделенных тонкими пленками дисперсионной среды.

Эмульсии, состоящие из капелек одного и того же диаметра, называются *монодисперсными*, а эмульсии, состоящие из капель разного

размера - *полидисперсными*. Эмульсии являются агрегативно неустойчивыми системами из-за избытка свободной энергии на межфазной поверхности. Агрегативная неустойчивость эмульсий проявляется в сокращении поверхности раздела между фазами за счет самопроизвольного слияния капелек дисперсной фазы. Такой процесс, называемый *коалесценцией*, может привести к разрушению эмульсии - расслоению на две составляющие её жидкости. Устойчивость эмульсий характеризуют скоростью их расслаивания или продолжительностью существования (временем жизни) отдельных капелек в контакте друг с другом или межфазной поверхностью.

У разбавленных эмульсий капельки дисперсной фазы обладают малыми размерами (10^{-7} м) и находятся друг от друга на большом расстоянии, поэтому вероятность столкновения их мала. Это объясняет агрегативную устойчивость разбавленных эмульсий даже в отсутствие специальных стабилизаторов. Устойчивость таких эмульсий может быть значительно повышена при прибавлении электролитов, которые создают на поверхности эмульгированных капель двойной электрический слой в результате избирательной адсорбции ионов. Добавка электролитов дает возможность не только повысить их устойчивость, но и получить в более концентрированном (до 2%) виде.

В эмульсии с более значительной концентрацией дисперсной фазы увеличивается вероятность столкновения капелек, что приводит к понижению агрегативной устойчивости. Для получения устойчивых концентрированных эмульсий необходимо применение специальных стабилизаторов, называемых эмульгаторами.

Эмульгатор должен адсорбироваться на границе раздела фаз, снижать межфазовое поверхностное натяжение и, главное, способен образовывать механически прочные слои, препятствующие коалесценции капелек.

Эмульгатор должен быть подобен той жидкости, которая образует дисперсионную среду. Так, эмульсии типа м/в стабилизируются растворимыми в воде поверхностно-активными веществами (например, мыла щелочных металлов, нафтеновые кислоты) и высокомолекулярными соединениями (белки, крахмал, эфиры целлюлозы, полиакриламид и т.д.). Эмульгаторами эмульсии типа В/М служат нерастворимые в воде мыла (магниевого, кальциевого, алюминиевого) и ЖС (латекс, асфальто-смолистые вещества нефти и др.). На поверхности капелек дисперсионной фазы в эмульсиях типа м/в и в/м наблюдается противоположная ориентация молекул таких эмульгаторов (рис.44).

На капельках воды в масле молекулы гидрофильного эмульгатора не смогут образовать защитную пленку, так как, втягиваясь (растворяясь) своим полярным концом в капельку, молекулы такого эмульгатора не образуют олеофильную защитную пленку.

Искусственное изменение природы эмульгатора, например, превращение его из растворенного в масле в растворимый в воде, может привести к изменению типа эмульсии. Так, если к эмульсии типа В/М, стабилизированной кальциевым мылом, прибавить раствор щелочи, то образуется растворимое в воде натриевое мыло и эмульсия в/м превратится в эмульсию м/в. Такое явление называется *обращением фаз*. Обращение фаз наблюдается и при введении в эмульсию большого количества эмульгатора, являющегося стабилизатором эмульсии противоположного типа. Обращение фаз можно вызвать также длительным механическим воздействием и понижением температуры.

В некоторых случаях эмульгаторами могут служить высокодисперсные твердые порошки, избирательно смачиваемые дисперсионной средой. В этом случае большая часть твердых частиц будет находиться с внешней стороны капелек, образуя механически прочный слой - "броню". Если же частицы порошка лучше смачиваются жидкостью дисперсной фазы, то большая часть твердой частицы окажется внутри капли, вследствие чего поверхность её окажется незащищенной. Поэтому гидрофильные порошки (глина, гипс, карбонаты, оксид железа, песок, кварц) стабилизируют эмульсии типа м/в, порошки гидрофобные (сажа, сульфиды металлов) - эмульсии типа в/м (рис. 45).

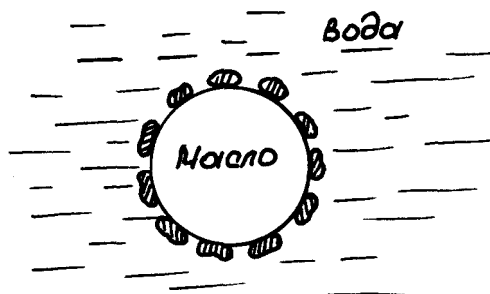


Рис. 45. Схема расположения частиц гидрофильного порошка на поверхности капельки эмульсии м/в.

Эмульсии используются и образуются при многих производственных процессах добычи нефти. При бурении скважин часто применяют промывочные жидкости в виде эмульсий как прямых, так и обратных. Промывочные жидкости, представляющие собой эмульсии типа масло в воде, готовят путем добавления к обычной промывочной жидкости 5-30% нефти или дизельного топлива и прокачиванием через циркуляционную систему скважины. Такие промывочные жидкости называются нефтэмульсионными растворами. В качестве эмульгаторов в этом случае служат глинистые частицы, крахмал, эфиры целлюлозы, неионогенные ПАВ. Применяют и обращенные эмульсионные промывочные жидкости типа вода в масле, содержащие до 80% воды. В качестве эмульгаторов в них используют кальциевые мыла жирных кислот, водорастворимые ПАВ на основе окиси этилена, аминов, амидов,

сульфонатриевых солей. В процессе добычи нефть интенсивно перемешивается с попутно добавленной водой при прохождении через забойный фильтр, в скважинном насосе, при движении через эксплуатационную колонну труб. При выходе на поверхность также происходит сильное перемешивание жидкостей вследствие снижения давления и интенсивного выделения газа из нефти. При этом образуется тонкодисперсная смесь двух взаимно нерастворимых жидкостей - *нефтяная эмульсия*. На практике чаще всего встречаются полидисперсные нефтяные эмульсии обратного типа.

На образование и стойкость нефтяных эмульсий существенное влияние оказывают содержащиеся в нефтях естественные эмульгаторы. Поверхностно-активные нафтеновые кислоты нефтей способствуют диспергированию системы, а асфальтены, смолы, парафины и минеральные частицы нефти образуют на поверхности капелек воды прочные структурированные адсорбционные слои, обеспечивающие высокую агрегативную устойчивость эмульсий.

Диспергированные в нефти вода и водные растворы минеральных солей вызывают коррозию оборудования, приводят к увеличению расходов на транспорт нефти и создают затруднения при её переработке. Поэтому нефтяные эмульсии непосредственно на промыслах подвергаются разрушению, лишая их устойчивости. Процесс разрушения эмульсий называется *деэмульгированием* или *деэмульсацией*. Деэмульсация сводится к коалесценции эмульсий, т.е. к её расслаиванию на свободные жидкие фазы.

Поскольку причиной, препятствующей слиянию капелек, является наличие на их поверхности защитных адсорбционных слоев эмульгатора, то задача деэмульсации заключается в том, чтобы разрушить эти пленки. Это достигается следующими способами:

1) повышением температуры, ведущим к десорбции молекул эмульгатора;

2) введением в систему деэмульгаторов - химических реагентов с большой поверхностной активностью, которые вытесняют эмульгаторы с поверхности капелек дисперсной фазы, а сами образуют адсорбционный слой, не обладающий достаточной механической прочностью. Некоторые виды деэмульгаторов способствуют обращению эмульсий из обратных в прямые. В момент обращения эмульсия находится в менее стойком состоянии;

3) действием переменного электрического поля высокого напряжения. Непрерывное изменение направления движения капелек приводит к их столкновению и разрушению поверхностных слоев, стабилизированных электрическим зарядом;

4) механическим воздействием: отстаем, центрифугированием, фильтрацией через пористые материалы, которые смачиваются дисперсионной средой. Таким способом разрушаются эмульсии с невысокой устойчивостью.

7.3. Газовые эмульсии и пены

Газовыми эмульсиями называются низкоконцентрированные системы газа в жидкости, в которых газовые пузырьки находятся на сравнительно больших расстояниях друг от друга и имеют сферическую форму.

Пены - высококонцентрированные дисперсные системы газов в жидкостях. Пузырьки газа в пенах имеют большие размеры (порядка нескольких миллиметров и даже сантиметров), они разделены друг от друга очень тонкими пленками жидкости. Вследствие взаимного сдавливания пузырьки приобретают полиэдрическую форму, а пена ячеистую сотовую структуру. Жидкие пленки, разделяющие пузырьки газа, образуют в совокупности пленочный каркас, являющийся основой пены. По своему строению пены подобны высококонцентрированным эмульсиям (рис. 46).

Газовые эмульсии и пены, как и другие дисперсные системы, получают двумя способами: диспергационным и конденсационным. Диспергирование осуществляется встряхиванием, перемешиванием газа и жидкости или продавливанием его в жидкость. Конденсационный метод пенообразования можно осуществить тремя способами: изменением параметров физического состояния системы, например, понижением давления над раствором, повышением температуры раствора или введением в раствор веществ, уменьшающих растворимость газов; во всех этих случаях растворенный в жидкой фазе газ начинает выделяться из жидкости, вспенивать ее и затем образовывать самостоятельную фазу; в результате химических реакций, при протекании которых выделяется газ, например, при взаимодействии: карбонатных пород с растворами кислот; в результате микробиологических процессов, сопровождающихся выделением газов (CO_2 , O_2 , H_2S , метан и др.). Газовые эмульсии возникают, например, при выходе нефти на поверхность. В результате понижения давления из нефти постепенно выделяются растворенные в ней газы, способствующие подъему нефти. Иногда, при низком пластовом давлении для обеспечения подъема нефти в пласт дополнительно нагнетают природный или нефтяной газ, или воздух, искусственно получая газовую эмульсию (рис. 47).

Вследствие большой разницы в плотностях газовой и жидких фаз газовые эмульсии обладают очень малой седиментационной устойчивостью. Результатом седиментации является разрушение газовой эмульсии. При всплывании пузырьки освобождаются от непрочно связанной ими жидкости, и система расслаивается на три слоя (снизу вверх): дегазированная жидкость, разбавленная эмульсия газа в жидкости и пена. Чем больше вязкость жидкости, тем больше продолжительность расслаивания.

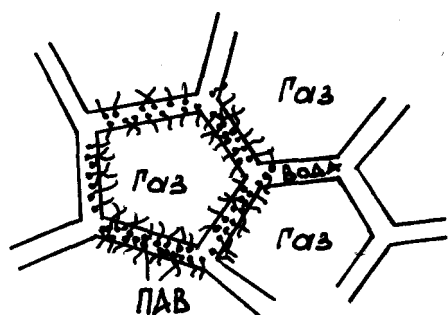


Рис. 46. Структура пены

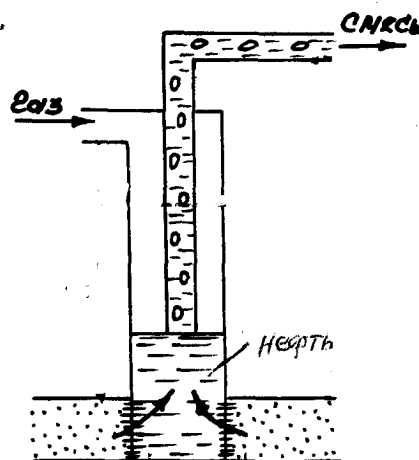


Рис. 47. Схема образования газовой эмульсии при подъеме нефти на поверхность

Пены, как и все дисперсные системы, обладая свободной межфазной энергией, агрегативно неустойчивы. Устойчивые пены получают лишь в присутствии стабилизаторов - *пенообразователей*, роль которых выполняют поверхностно-активные вещества, высокомолекулярные соединения и твердые порошки.

Механизм образования пены в полярной жидкости, содержащий пенообразователь, представлен на рис. 48. При появлении пузырька газа в жидкости он сразу покрывается межмолекулярным слоем пенообразователя. Всплывая, пузырек достигает поверхности жидкости, давит на неё и растягивается. Молекулы пенообразователя из раствора устремляются к растущей поверхности, стремясь её уменьшить. Таким образом, при выходе из жидкости пузырек оказывается окруженным оболочкой из двух монослоев ориентированных молекул пенообразователя, между которыми находится пленка жидкости. Эта оболочка и обуславливает агрегативную устойчивость пен. Когда в раствор вовлекается много газа, образующиеся пузырьки, всплывая, создают на поверхности жидкости пенный слой, толщина которого увеличивается в процессе диспергирования жидкости и газа. В конечном счете, вся жидкость насыщается пузырьками газа, толщина жидких пленок уменьшается, форма пузырька постепенно изменяется из сферической в многогранную.

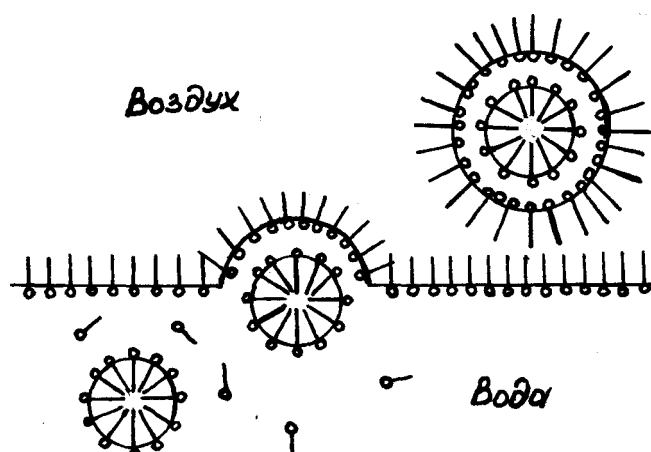


Рис. 48.
Механизм образования пены

Разрушение пены со временем происходит вследствие вытекания жидкости из прослоек между пузырьками под действием силы тяжести, разрыва пленок между пузырьками и их слияния. Роль пенообразователя сводится к образованию прочных адсорбционных слоев на поверхности пузырьков и замедлению стекания жидкости. Устойчивость пен оценивается временем существования пузырька пены или определением её объема с момента образования до полного разрушения. Устойчивость пены зависит от природы пенообразователя, его концентрации, температуры и вязкости жидкости.

Низкомолекулярные ПАВ (органические кислоты, спирты, амины, фенолы), уменьшая поверхностное натяжение, облегчают образование пены, но не придают ей достаточной стабильности, т.к. они образуют жидкие адсорбционные слои, не обладающие заметной механической прочностью. С увеличением концентрации таких пенообразователей устойчивость пены сначала растет, а затем уменьшается. Высокомолекулярные ПАВ, мыла и ВМС образуют на поверхности пузырьков прочный структурированный адсорбционный слой, препятствующий стеканию жидкости и слиянию пузырьков. В этом случае толщина слоя жидкости между пузырьками уменьшается медленно, и пена может существовать длительное время. С увеличением концентрации таких пенообразователей устойчивость пен растет, что объясняется возрастанием прочности каркаса пены.

С повышением температуры устойчивость пены уменьшается, так как при этом происходит десорбция пенообразователя с межфазной поверхности, и понижается вязкость жидкости.

Увеличение вязкости жидкости в пленках уменьшает её "истекание" и, соответственно, повышает стойкость пены. Поэтому для повышения устойчивости пен в жидкость иногда добавляют *загустители* - вещества, повышающие вязкость (например, крахмал, карбоксиметилцеллюлоза).

Интенсивнее разрушение пены происходит также и в результате того, что пузырьки в пене имеют разные размеры. В мелких пузырьках давление газа больше, чем в крупных, в связи с тем, что давление газа в пузырьке зависит от кривизны его стенок. Различное давление в пузырьках обуславливает диффузию газа через жидкую прослойку из мелких пузырьков в более крупные. В результате малые пузырьки уменьшаются и со временем исчезают, а большие растут, что, естественно, снижает их устойчивость в пене.

Пены находят широкое применение в различных отраслях промышленности, в том числе и нефтегазовой. Наиболее важное направление использования пен в нефтегазовой промышленности - бурение скважин и вскрытие продуктивных пластов. При бурении очень пористых и сильно

обводненных пород применение обычных промывочных жидкостей, главное назначение которых - вынос из скважин частиц разрушенных горных пород, не дает положительного эффекта. Это объясняется тем, что в этих условиях происходит поглощение промывочной жидкости - уход её в пласт. Применение в этих случаях в качестве промывочной жидкости пены, получаемой продувкой воздуха в воду и глинистые растворы в присутствии ПАВ, исключает поглощение раствора породами вследствие понижения плотности и повышения вязкости. Одновременно повышается скорость бурения, улучшается качество и продолжительность очистки скважин благодаря удерживанию выбуренной породы во взвешенном состоянии (частицы породы прилипают к пузырькам воздуха и флотируются ими). Кроме того, снижается необходимое количество воды или глинистого раствора, что особенно важно при проведении работ в районах, где воды не хватает.

Пены используются и для увеличения нефтеотдачи пластов. В этом случае через нагнетательную скважину в пласт вводится водный раствор ПАВ, а затем подается газ. Образующаяся пена, через эксплуатационную скважину вытесняет нефть. Одновременно уменьшается и приток пластовой воды из-за закупоривания пузырьками пены трещин и пор.

При эксплуатации скважин происходят осложнения, связанные с разрушением неустойчивых пород призабойной зоны и образованием песчано-глинистых пробок. В связи с этим продуктивность скважин снижается. Удаление песчаных пробок в настоящее время проводится промывкой скважины водой и глинистыми растворами. Однако в этих случаях возможно поглощение промывочной жидкости и набухание глинистых частиц, что снижает проницаемость пород. Поэтому на месторождениях с низкими пластовыми давлениями с целью предупреждения поглощения промывочной жидкости пластом и для сохранения его проницаемости промывку и очистку скважин проводят с применением пен.

С целью увеличения проницаемости карбонатных пород в призабойной зоне скважины вместо водных растворов кислот можно вводить пенокислоту, которая состоит из кислотного раствора, ПАВ (пенообразователя) и воздуха (или газа). Преимущественно пенокислоты по сравнению с обычным кислотным раствором заключается в увеличении глубины проникания кислоты в пласт в результате замедления растворения карбонатных пород и малой плотности и повышенной вязкости - пен.

В нефтяной промышленности с помощью пен извлекают нефть из эмульсий нефти в воде, характерных для нефтяных сточных вод. При продувании воздуха через очищаемую воду капли нефти прилипают к пузырькам и выносятся с ними на поверхность. На этом основании способ защиты водоемов от нефтяных загрязнений.

Пены применяются для тушения нефтяных пожаров. Огнегасящее действие пен состоит в охлаждении горящих предметов жидкостью дисперсной среды, а также в преграждении доступа кислорода к ним. Пена

всегда находится наверху и поэтому очень эффективна при тушении горючих жидкостей, таких как нефть и нефтепродукты.

В процессе эксплуатации магистральных газопроводов в трубах накапливаются значительные количества загрязнений, что приводит к уменьшению их производительности. Для очистки магистральных трубопроводов от загрязнений вместо механических методов начинают применять пены.

Пены с твердой дисперсной средой - твердые пены (пенопласты, пеностекло, пенобетон) используются в качестве строительных и теплоизоляционных материалов.

В ряде случаев пенообразование препятствует нормальному ходу технологических процессов и поэтому является нежелательным. Например, при откачивании из скважин нефтей, содержащих природные ПАВ и газ, может образоваться пена. Это затрудняет работу насосов и снижает их производительность, так как они откачивают вместо нефти значительную часть газа или воздуха. Из-за пенообразования уменьшается плотность и увеличивается вязкость промывочных жидкостей, теряется их агрегативная устойчивость, что отрицательно сказывается на их свойствах. Одновременно снижается производительность буровых насосов. При интенсивном вспенивании возможны аварийные ситуации в результате выбросов промывочной жидкости и открытого фонтанирования скважины. Вспенивание промывочных жидкостей могут вызвать: 1) ПАВ, вводимые в рабочие жидкости с целью регулирования их свойств; 2) поступления из пластов газа и подземных вод, содержащих естественные пенообразователи.

Пенообразование можно предотвратить или разрушить введением в систему ПАВ, которые обладают более высокой поверхностной активностью, чем пенообразователь, но в отличие от него не образуют прочных адсорбционных пленок и, следовательно, не стабилизируют пену. Они вытесняют пенообразователи с границы раздела фаз, разрушая тем самым структурированную планку, вследствие чего существование пены становится невозможным. Такие вещества называют *пеногасителями*. В качестве пеногасителей используют органические кислоты, спирты, эфиры, кремний- и фосфорорганические соединения. Разрушить пену можно также механическим, термическим и акустическим воздействием, применением вакуума. Механический метод заключается в том, что пена разбивается с помощью мешалки. Термический метод основан на испарении жидкости, находящейся в пленках. В акустическом методе разрушения пены используется ультразвук. Разрушений пены под действием вакуума основана на перепаде давления между пониженным внешним давлением и давлением внутри пузырька.

8. РАСТВОРЫ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

8.1. Свойства растворов ПАВ

Поверхностно-активные вещества с небольшой углеводородной цепью (низшие спирты, кислоты и их соли, фенолы, амины) находятся в растворе в молекулярно-дисперсном состоянии вплоть до концентраций, соответствующих их растворимости и разделению системы на две сплошные фазы. Такие ПАВ применяют в качестве смачивателей, вспенивателей, диспергаторов, обеспечивающих образование новых поверхностей.

ПАВ, молекулы которых содержат углеводородную цепь, включающую более 10-12 углеводородных атомов и хорошо гидратирующуюся полярную группу, при малых концентрациях в растворах находятся в состоянии молекулярного дробления. При повышении концентрации раствора часть молекул ПАВ объединяется в крупные агрегаты - *мицеллы*, состоящие из десятков и сотен молекул. В результате система становится ультрамикрогетерогенной. Размер мицелл находится в пределах $10\text{-}10^{-1}$ нм, т.е. близок к размерам частиц коллоидных растворов.

Поверхностно-активные вещества, молекулы которых в растворах при определенной, характерной для данного вещества, концентрации образуют мицеллы, получили название - *мицеллообразующих* или *коллоидных* ПАВ. Концентрация, при которой в растворе коллоидных ПАВ появляются мицеллы, называется *критической концентрацией мицеллообразования* (ККМ). Она не велика и изменяется в пределах $10^{-5}\text{--}10^{-3}$ моль/л. Растворы коллоидных ПАВ при концентрациях, больших, чем ККМ, называют *мицеллярными*.

Появление в растворе коллоидных ПАВ мицелл при изменении концентрации раствора приводит к резкому излому зависимостей его физико-химических свойств от концентрации (рис.49).

Это обстоятельство лежит в основе экспериментальных методов определения ККМ, являющейся важной характеристикой ПАВ. Мицеллярный раствор представляет собой полидисперсную систему, дисперсная фаза которой одновременно состоит из простых молекул или ионов и мицелл различной степени дисперсности.

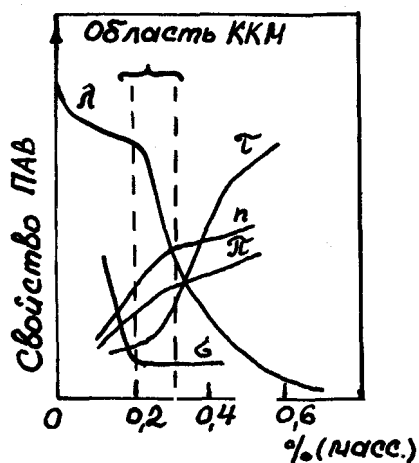
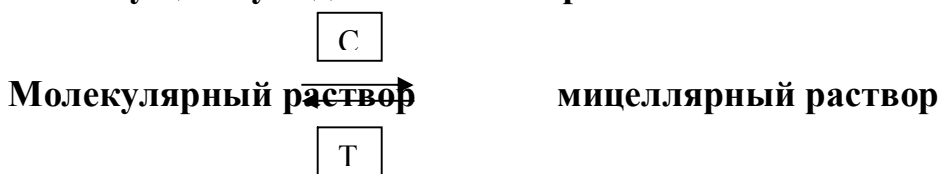


Рис. 49. Зависимость свойств растворов коллоидных ПАВ от концентрации: σ -поверхностное натяжение; λ - электропроводность; π -осмо-тическое давление; τ - мутность; n - показатель преломления

Поэтому мицеллярные растворы, проявляют свойства, характерные

как для истинных, так и для коллоидных растворов.

В мицеллярных растворах между индивидуальными молекулами и мицеллами существует динамическое равновесие:



Изменяя условия существования такой равновесной системы (температуру, концентрацию), можно получить или истинный (гомогенный) раствор или мицеллярный (гетерогенный) раствор. С повышением температуры ослабляются межмолекулярные связи, и усиливается броуновское движение. Это затрудняет ассоциацию молекул. Повышение концентрации ПАВ в растворе в соответствии с законом действия масс усиливает ассоциацию молекул, что способствует образованию в системе частиц коллоидных размеров.

8.2. Механизм мицеллообразования и строение мицелл

Механизм мицеллообразования родственен механизму адсорбции ПАВ. Силы взаимодействия между молекулами воды больше, чем между молекулами воды и ПАВ, в результате чего молекулы ПАВ выталкиваются из воды вначале в поверхностный слой, где они адсорбируются и ориентируются в соответствии со своей гидрофильной природой. При повышении концентрации углеводородные цепи молекул ПАВ продолжают вытесняться из раствора молекулами воды, вследствие чего, стремясь найти выгодную ориентацию, они обращаются своими неполярными углеводородными цепями друг к другу. Это и приводит к возникновению сферических агрегатов-мицелл (рис. 50.б). Число молекул ПАВ в одной мицелле составляет 50-1000. Число молекул, составляющих мицеллу, называют *числом агрегации*. Число агрегации увеличивается при добавлении в раствор ПАВ электролитов. С повышением температуры размер мицелл ионогенных ПАВ уменьшается, а у неионогенных - возрастает.

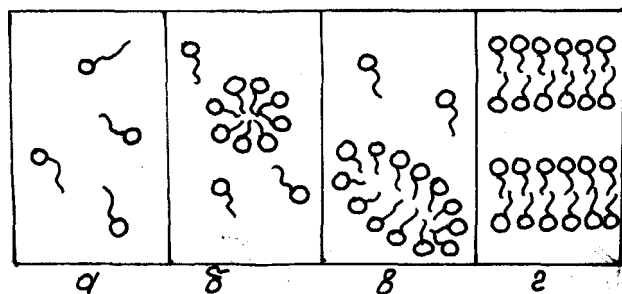


Рис.50.Схема образования мицелл в растворах коллоидных ПАВ: а - молекулярный разбавленный раствор ПАВ; б - раствор ПАВ со сферическими мицеллами; в - раствор ПАВ с пластинчатыми мицеллами; г - концентрированный мицеллярный раствор ПАВ

В водных растворах ионогенных ПАВ частичная диссоциация ионогенных групп приводит к образованию вокруг сферической мицеллы двойного электрического слоя (рис. 51). Такие агрегаты по строению сходны с обычными коллоидными мицеллами.

С ростом концентрации ПАВ в растворе происходит перестройка сферических мицелл в палочкообразные и затем пластинчатые (рис. 50, в,г).

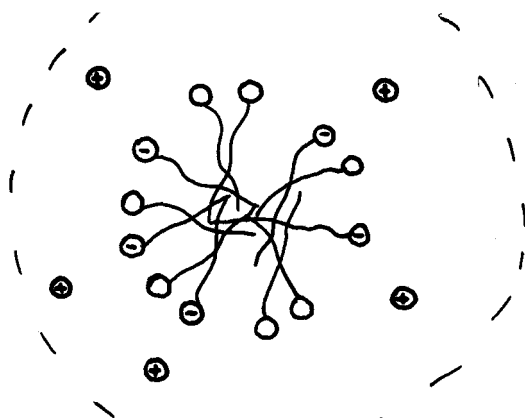


Рис. 51.Строение мицеллы анионактивного ПАВ

Дальнейшее увеличение концентрации приводит к соединению пластинчатых мицелл друг с другом и образованию структурированного геля (см. с). В таком виде гель утрачивает свою прозрачность и приобретает высокие значения структурно-механических характеристик. Структура такого геля приближается к кристаллической.

Мицеллы могут образовываться не только в водных растворах, но и в растворах ПАВ в углеводородах (например, растворы синтетических и природных малорастворимых ПАВ в нефти и нефтепродуктах). Здесь молекулы ПАВ в мицелле ориентированы полярными группами внутрь мицеллы, а углеводородными цепями - к углеводородной среде. Число молекул в мицелле (от 35 до 40) значительно меньше, чем в водных растворах ПАВ. Мицеллообразованию в углеводородных средах может способствовать наличие воды, связывающий полярные группы. Она оказывается внутри мицеллы. Однако избыточное количество воды может привести к обращению структуры мицеллы.

Таким образом, под мицеллой ПАВ понимают агрегат дифильных молекул, лиофильные группы которых обращены к соответствующему растворителю, а лиофобные соединяются друг с другом, образуя ядро

мицеллы.

Поскольку лиофильные группы мицелл взаимодействуют с дисперсной средой, мицеллярные растворы характеризуют как *лиофильные дисперсные системы*. Вследствие указанной ориентации молекул межфазное натяжение в таких системах очень мало. Следовательно, несмотря на гетерогенность и большую межфазную поверхность, поверхностная энергия также очень мала, поэтому мицеллярные растворы являются устойчивыми системами, и они образуются самопроизвольно.

8.3. Солюбилизация в растворах ПАВ

Важнейшим свойством растворов коллоидных ПАВ является *солюбилизация* - способность переводить в растворенное состояние нерастворимые в дисперсионной среде органические вещества (или воду). Солюбилизация заключается в проникновении молекул веществ добавленных к раствору ПАВ в сферическое ядро мицеллы (рис. 52) или между слоями молекул ПАВ в пластинчатой мицелле. При этом размер мицелл увеличивается (рис. 53).

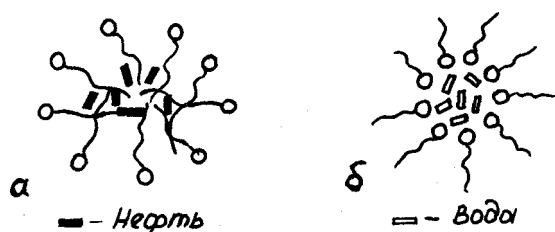


Рис. 52. Солюбилизация нефти (а) и воды (б) в мицеллах ПАВ

Мицеллярные растворы ПАВ способны растворять вещества, родственные природе ядер мицелл. В водных мицеллярных растворах солюбилизируются нерастворимые в воде углеводороды, нефть и нефтепродукты. Это объясняется тем, что внутреннее ядро мицеллы составляют неполярные углеводородные цепи молекул ПАВ, которые и поглощают углеводороды, растворяя их. В углеводородных растворах коллоидных ПАВ солюбилизируются полярные молекулы воды (обратная солюбилизация), так как внутренняя часть мицелл состоит из полярных молекул.

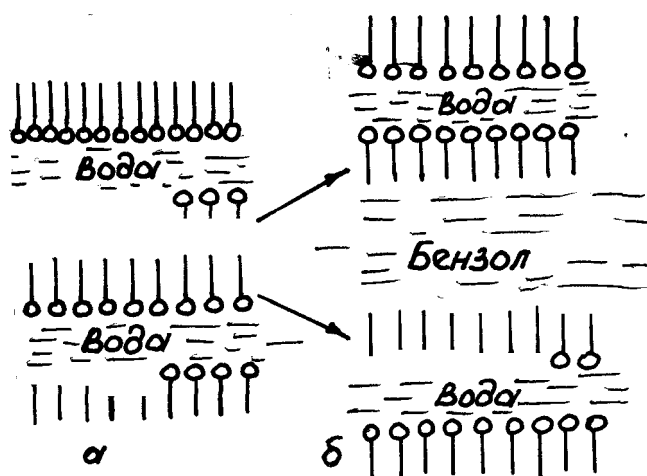


Рис. 53. Солюбилизация бензола в пластинчатой мицелле:
а - мицеллярный раствор до солюбилизации; б - мицеллярный раствор после солюбилизации

Мицеллы могут связывать значительные количества (до 95%) воды или углеводов. Количество солюбилизованного вещества возрастает с увеличением молекулярной массы ПАВ и концентрации раствора и, наоборот, понижается с повышением молекулярной массы растворимого углеводорода. В результате солюбилизации получают устойчивые дисперсные системы, подобные ультрамикроретерогенным эмульсиям.

При практическом использовании мицеллярных растворов большое значение имеет их вязкость. На величину вязкости влияют количество воды и содержащиеся в ней соли, тип углеводородной жидкости и ПАВ. Наибольшее влияние на вязкость мицеллярного раствора оказывает содержание воды в мицеллах.

Вязкость мицеллярных растворов с углеводородной дисперсионной средой с увеличением содержания воды в системе вначале возрастает и может достигать 100 мПа·с. Дальнейшее увеличение концентрации воды, если оно сопровождается обращением фаз, приводит к снижению вязкости (рис. 54).

Соли, присутствующие в воде, способствуют понижению вязкости мицеллярных растворов вследствие понижения их устойчивости. Отрицательное влияние соли на устойчивость и соответственно на вязкость мицеллярного раствора возрастает с повышением его обводненности.

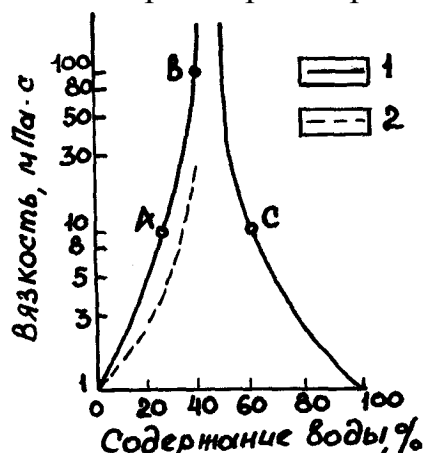


Рис. 54. Зависимость вязкости мицеллярного раствора от содержания воды: А, В - растворы с нефтяной фазой; С - раствор с водной фазой; 1- раствор, приготовленный на пресной воде; 2- раствор, приготовленный на воде, содержащей соль

8.4. Практическое значение растворов коллоидных ПАВ

Коллоидные ПАВ имеют большое практическое значение в нефтяной промышленности, что обусловлено их поверхностной активностью и способностью образовывать структурированные адсорбционные слои. Эти ПАВ применяют для улучшения смачивания различных поверхностей, для получения или разрушения стойких суспензий, эмульсий и пен. Важным свойством растворов коллоидных ПАВ является их моющее действие.

Механизм моющего действия включает несколько стадий. ПАВ понижает поверхностное натяжение раствора, что облегчает смачивание загрязненных поверхностей и проникновение раствора в трещины и капилляры слипшихся грязевых частиц. При этом он разъединяет, раздробляет их на мельчайшие частицы коллоидных размеров. Молекулы ПАВ, адсорбируясь на отмываемой поверхности и частицах твердых или жидких загрязнений, образуют на них сольватированные слои. При этом концентрация молекул ПАВ в растворах не меняется, так как количество адсорбированных молекул компенсируется за счет распада мицелл. Образование сольватированных адсорбционных слоев приводит к возникновению расклинивающего давления, что способствует отрыву частиц загрязнений от поверхности (рис. 55). Отдельные частицы загрязняющих веществ образуют в растворе ПАВ устойчивую суспензию (А) или эмульсию (Б), стабилизированную молекулами ПАВ. Моющее действие усиливается еще и тем, что коллоидные ПАВ являются хорошими пенообразователями. Образующаяся пена обеспечивает унос загрязнений, их флотацию. Моющее действие коллоидных ПАВ по отношению к масляным загрязнениям объясняется также их солюбилизацией. Это подтверждается тем, что моющее действие ПАВ проявляется лишь при концентрациях, превышающих ККМ.

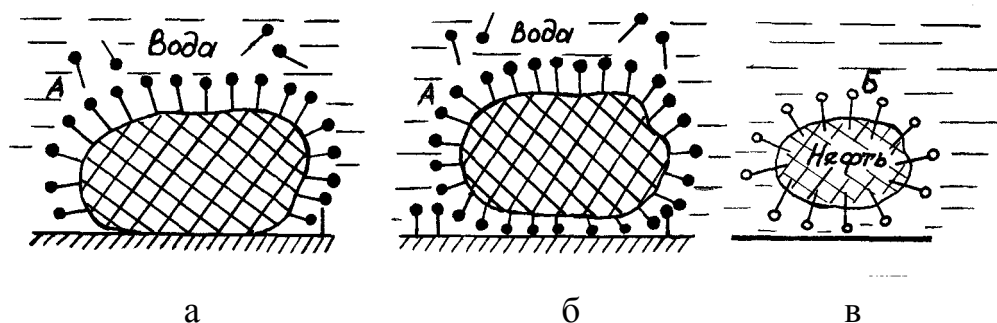


Рис. 55. Схема моющего действия:

а - адсорбция молекул ПАВ на грязевой частице и отмываемой поверхности; б - переход грязевой частицы в жидкую фазу; А - твердая, Б - жидкая гидрофобные грязевые

частицы

Моющее действие растворов коллоидных ПАВ лежит в основе их использования для удаления из призабойной зоны пласта глинистых частиц и иных загрязнений, попадающих в пласт в процессе бурения и ремонта скважин и препятствующих притоку нефти к скважине. После отмывки растворами ПАВ продуктивность нефтяных и приемистость нагнетательных скважин существенно возрастают.

Углеводородные мицеллярные растворы ПАВ применяют в процессах вытеснения нефти водой, используемых для увеличения нефтеотдачи пластов. В этом случае мицеллярный раствор помещают между нефтью и водой, что предотвращает возникновение на контактах нефти и воды в пористых средах капиллярных эффектов, отрицательно влияющих на процесс фильтрации в пласте нефти и воды. Мицеллярные растворы способны вытеснять до 50-60% нефти, оставшейся в пласте после обычного его заводнения.

9. РАСТВОРЫ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ (МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОЛЛОИДЫ)

9.1. Взаимодействие высокомолекулярных соединений с растворителями

Растворение высокомолекулярных соединений в отличие от растворения низкомолекулярных соединений характеризуется тем, что оно начинается с набухания полимера и идет медленно. *Набухание* - самопроизвольный процесс поглощения растворителя высокомолекулярным веществом, сопровождающийся увеличением его массы и объема. Объем полимера при набухании может увеличиться в 10-15 раз. Причина набухания обусловлена большой разницей размеров и соответственно, скоростей диффузии молекул растворимого вещества и растворителя. Молекулы ВМС очень большие и разветвленные, благодаря чему они переплетены между собой и слабо подвержены действию теплового движения. Поэтому переход макромолекул в фазу растворителя вначале происходит очень медленно. В противоположность молекулам ВМС небольшие молекулы растворителя очень подвижны, они легко диффундируют внутрь полимера, раздвигая цепи макромолекул, что и приводит к увеличению объема полимера. Гибкость цепей макромолекул облегчает диффузию молекул растворителя. Практически односторонняя диффузия молекул растворителя в полимер имеет ту же природу, что и осмос растворителя через поры полупроницаемой перегородки. Оба процесса вызываются стремлением системы к выравниванию концентраций.

Процесс набухания полимера часто проходит в две стадии. На первой

стадии низкомолекулярный растворитель, проникая в полимер, нарушает межмолекулярную связь между цепями макромолекул и одновременно в большинстве случаев образует новые межмолекулярные связи с макромолекулами, вызывая их сольватацию. Образование сольватной оболочки молекулы полимера сопровождается выделением тепла, поэтому первая стадия набухания характеризуется положительным тепловым эффектом.

Теплота набухания зависит от природы полимера и растворителя. Она наибольшая при набухании в воде полимеров, содержащих большое число полярных групп. При набухании неполярного полимера в неполярной жидкости тепловой эффект невелик.

Молекулы растворителя в сольватной оболочке отличаются плотной упаковкой из-за ориентации их около сольватируемых групп, следовательно, растворитель в сольватной оболочке имеет более высокую плотность. Вследствие сжатия растворителя в сольватных оболочках на первой стадии набухания наряду с увеличением объема полимера наблюдается уменьшение суммарного объема всей системы. Сумма объемов полимера до набухания и поглощенной полимером жидкости больше, чем объем набухшего полимера. Это явление называется *внутренним сжатием* или *контракцией*.

На второй стадии набухания поглощенный растворитель не связывается макромолекулами полимера, а за счет осмотических сил диффузно всасывается в образующиеся пустоты между макромолекулами. При этом происходит значительное увеличение объема полимера. Поскольку сольватация завершилась уже на первой стадии, вторая стадия не сопровождается выделением теплоты. Иногда на этой стадии расстояние между макромолекулами настолько увеличивается, что некоторые из них начинают отрываться друг от друга и переходить в слой растворителя. В том случае, когда связи между молекулами становятся меньше осмотических сил, набухание переходит в растворение. На этом этапе растворения молекулы высокомолекулярного вещества равномерно распределяются вследствие диффузии по всему объему растворителя, образуя истинный раствор.

Схема процесса растворения высокомолекулярных веществ показана на рис. 56.

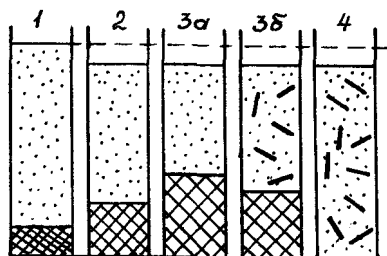


Рис. 56. Схема процесса растворения высокомолекулярного вещества: 1-система полимер + растворитель до набухания; 2 - первая стадия набухания; 3а - вторая стадия; 3б - вторая стадия набухания с частичным растворением

полимера; 4 - раствор полимера

Различают два вида набухания: *ограниченное* и *неограниченное*. В первом случае набухание прекращается, достигнув определенного предела. Набухшее тело сохраняет свою форму и четкую границу раздела с жидкой средой. Ограниченно набухший полимер называется *студнем* (см. с.). Во втором случае набухание с течением времени завершается полным растворением полимера.

Вид набухания зависит от прочности межмолекулярных связей в полимере и энергии сольватации. Так, для линейного полимера работа, которую нужно затратить на разрыв слабых ван-дер-ваальсовых сил, меньше, чем энергия сольватации. Поэтому в этом случае набухание будет неограниченным. Если же в полимере имеются химические связи между макромолекулами, то энергии сольватации может быть недостаточно для их разрыва. Такие полимеры набухают ограниченно и тем меньше, чем прочнее межмолекулярные связи.

Способность полимеров к набуханию в различных жидкостях и при различных условиях количественно характеризуют степенью набухания. Степень набухания определяется массой жидкости, поглощенной к определенному моменту времени единицей массы полимера:

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0}, \quad (37)$$

где α - степень набухания; m_0 и m - масса полимера до и после набухания соответственно. Часто о набухании судят не по привесу, а по увеличению объема образца:

$$\alpha' = \frac{v - v_0}{v_0}, \quad (38)$$

где v_0 и v - объем полимера до и после набухания. Определяя степень набухания через определенные промежутки времени, получают кривые (рис. 57), на основе которых можно рассчитать скорость набухания.

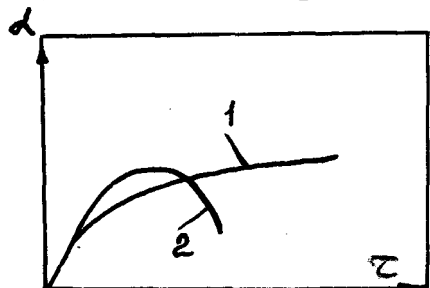


Рис. 57. Кинетические кривые ограниченного (1) и неограниченного (2) набухания

При ограниченном набухании (кривая 1) α достигает предельной величины $\alpha_{\text{макс}}$. Эта величина, а также время её достижения определяют способность полимера поглощать жидкость при данной температуре. При неограниченном набухании (кривая 2) в определенный момент времени τ_1 начинается растворение, что приводит к уменьшению объема и массы

образца полимера. На степень и скорость набухания и растворения полимеров влияют следующие факторы: химическая природа полимера и растворителя, структура и физическое состояние полимера, его молекулярная масса, температура, давление, наличие электролитов.

Полимеры набухают и в дальнейшем растворяются в растворителях, близких к ним по химическому строению. Введение полярных групп в полимер увеличивает степень набухания в полярных жидкостях и уменьшает в неполярных.

Линейные и разветвленные полимеры набухают в хорошем растворителе неограниченно. Пространственные полимеры либо набухают ограниченно, либо не набухают вообще. Аморфные полимеры набухают и растворяются легче, чем кристаллические, наиболее легко набухают и растворяются полимеры в высоко эластичном и вязкотекучем состоянии. Объясняется это тем, что макромолекулы их связаны непрочно. Полимер в стеклообразном состоянии растворяется значительно труднее. Увеличение кристалличности полимера способствует уменьшению взаимодействия с растворителем, что объясняется большим межмолекулярным взаимодействием. Кристаллические полимеры не растворяются даже в жидкостях, близких по полярности.

Увеличение молекулярной массы полимера приводит к уменьшению способности к набуханию и растворению вследствие увеличения затрат энергии на расталкивание макромолекул с ростом их цепи. Например, целлюлоза содержит большое число гидроксильных групп, но тем не менее в родственной жидкости - воде не растворяется, а только набухает вследствие очень большой молекулярной массы жесткости цепей, обусловленной наличием большого числа водородных связей между макромолекулами.

С повышением температуры интенсивность набухания и растворимость у большинства полимеров увеличиваются. Многие из ограниченно набухающих веществ при повышении температуры набухают неограниченно. К таким полимерам относится, например, крахмал. Степень набухания полимеров, у которых набухание ограничивается только первой сольватационной стадией, являющейся экзотермическим процессом, при повышении температуры уменьшается в соответствии с принципом Ле-Шателье. Однако скорость набухания и растворения растет вследствие увеличения скорости диффузии.

Так как суммарный объем системы при набухании уменьшается, то с ростом давления степень набухания повышается.

При добавлении электролитов происходит как бы связывание молекул растворителя вследствие сольватации, в результате их диффузия замедляется и уменьшается набухание полимера.

Набухание полимеров сопровождается выделением тепла. Тепловой эффект, сопровождающий процесс набухания полимера в жидкости называется *теплотой набухания*. Важными

характеристиками набухания являются *интегральная* и *дифференциальная теплоты набухания*.

Интегральной теплотой набухания называется количество теплоты, которое выделяется при набухании 1 кг сухого полимера до его полного насыщения. Так, при набухании в воде 1 кг крахмала выделяется - 27 кДж.

Дифференциальной теплотой набухания называется количество теплоты, которое выделяется при поглощении 1 кг жидкости сухим или набухшим полимером. Дифференциальные теплоты набухания в воде, кДж/кг: у казеина - 1150, целлюлозы -1670, глины - 1100. Дифференциальная теплота набухания с ростом степени набухания уменьшается, а интегральная - увеличивается. Определение теплоты набухания очень важно для определения степени сольватации, в частности, гидратации полимеров, т.е. их лиофильных свойств. Экспериментальная интегральная теплота набухания определяется в специальных калориметрах, а дифференциальная теплота - расчетом на основании интегральных теплот.

Набухание полимера сопровождается возникновением *давления набухания*, которое может иногда достигать сотен мегапаскалей. Давление набухания эквивалентно внешнему давлению, которое нужно приложить, чтобы остановить увеличение объема набухаемого вещества. Оно аналогично осмотическому давлению растворителя, возникающему при диффузии его молекул внутрь полимера. С повышением концентрации набухаемого вещества в студне давление набухания увеличивается. Эта зависимость количественно выражается эмпирическим уравнением:

$$P=kC^n \text{ или } \ln P=\ln k+n\ln C, (39)$$

где k и n - константы, зависящие от природы набухающего вещества, растворителя и температуры.

Давление набухания проявляет себя, если набухание высокомолекулярного вещества идет в ограниченном пространстве, препятствующем увеличению объема (например, в порах горных пород).

Способность органических полимеров к набуханию используют в нефтепромысловой практике для изоляции притока пластовых вод в скважины, для регулирования свойств буровых и тампонирующих растворов.

Набухание глин и цементов, представляющих собой неорганические полимеры силикатов и алюминатов, оказывает значительное влияние на

технологические процессы бурения скважин. Набухание глинистых пород влияет на устойчивость стенок скважин и на качество вскрытия призабойных пластов.

Если для промывки скважин при бурении используют жидкости на водной основе, их фильтрат, проникая в продуктивный пласт, может способствовать набуханию глинистых частиц, увеличению их объема и, следовательно, сужению поровых каналов и уменьшению продуктивности.

Набухание оказывает существенную роль на формирование цементного камня, на развитие некоторых видов его коррозии.

Явление контракции глинистого и цементных растворов способствует их обезвоживанию, что может явиться причиной ряда осложнений, в том числе газопроявлений и перетоков.

9.2. Свойства растворов высокомолекулярных веществ

Высокомолекулярные вещества в зависимости от свойств растворителя могут образовывать как истинные, так и коллоидные растворы. Если полимеры лиофильны к данному растворителю, то образуется истинный раствор (например, растворы каучука в бензине, ацетилцеллюлозы в ацетоне). Истинные растворы ВМС вследствие больших размеров макромолекул по ряду свойств похожи на коллоидные растворы. Подобно коллоидным растворам они имеют малую скорость диффузии частиц, неспособность проходить через полунепроницаемые перегородки, медленное течение всех процессов и сильное влияние малых добавок на их свойства. Вместе с тем растворы полимеров имеют ряд отличий от коллоидных растворов. Они гомогенны и поэтому являются термодинамически устойчивыми и не нуждаются в стабилизаторе. Растворение полимеров идет самопроизвольно, однако достижение равновесия в их растворах вследствие большого размера макромолекул наступает по истечении большого промежутка времени.

Однако, если в качестве дисперсионной среды использована лиофобная по отношению к высокомолекулярному веществу жидкость, в которой оно молекулярно не растворимо или растворимо плохо, то в этом случае макромолекулы свертываются в компактные плотные клубки, которые образуют отдельную фазу. Такие дисперсные системы по свойствам не отличаются от типичных лиофобных зольей.

Таковы, например, растворы каучука, латекса и ацетилцеллюлозы в воде.

В концентрированных растворах ВМС в результате увеличения вероятности столкновений макромолекул они могут образовывать друг с другом достаточно большие ассоциаты (*pou*). Ассоциаты в отличие от мицелл существуют не постоянно. Они распадаются и вновь возникают в других точках системы. Ассоциаты представляют собой прообразы пучков и

пачек макромолекул. С увеличением концентрации растворов ВМС и с понижением температуры размер и длительность существования ассоциатов макромолекул настолько увеличиваются, что в этих условиях ассоциаты можно рассматривать как новую фазу. При образовании этой фазы система приобретает способность к расслаиванию.

В равновесном состоянии разбавленные растворы высокомолекулярных веществ обладают такой же агрегативной устойчивостью, как и растворы низкомолекулярных веществ. Концентрированные растворы высокомолекулярных веществ редко бывают в состоянии равновесия, но устойчивость их также высока. Устойчивость растворов высокомолекулярных веществ понижается под влиянием факторов, которые понижают растворимость ВМС. Важнейшим из них является добавление электролитов.

Прибавление небольших количеств электролита к водным растворам полимеров вызывает их помутнение и повышение вязкости. При увеличении концентрации солей происходит выделение высокомолекулярного вещества из раствора в виде осадка (явление *высаливания*) или в виде второй жидкой фазы (явление *коацервации*). Внешне эти явления сходны с коагуляцией золей. Однако в отличие от коагуляции для осуществления высаливания и коацервации требуется значительное количество электролита, и процесс не связан с понижением дзета-потенциала.

Высаливание или коацервация растворов вызваны тем, что ионы добавляемых электролитов, сольватируясь, отнимают у макромолекул полимеров растворители. При этом происходит постепенное уменьшение растворимости, пересыщение раствора и выделение полимера в виде волокон, хлопьев, творожистых осадков или эмульсией. Чем сильнее сольватируется ион, тем сильнее его высаливающее действие. Поэтому по высаливающему действию анионы (при одинаковом катионе) располагаются в лиотропный ряд



Катионы меньше влияют на высаливание, так как они сольватируются слабее анионов.

Высаливание или коацервацию можно вызвать не только электролитами, но и органическими веществами, способными связывать растворители (например, воду связывают спирт и ацетон). Уменьшать растворимость полимеров можно также добавляя жидкость, в которой полимер не растворяется. Например, если воду добавить к раствору нитроцеллюлозы в ацетоне.

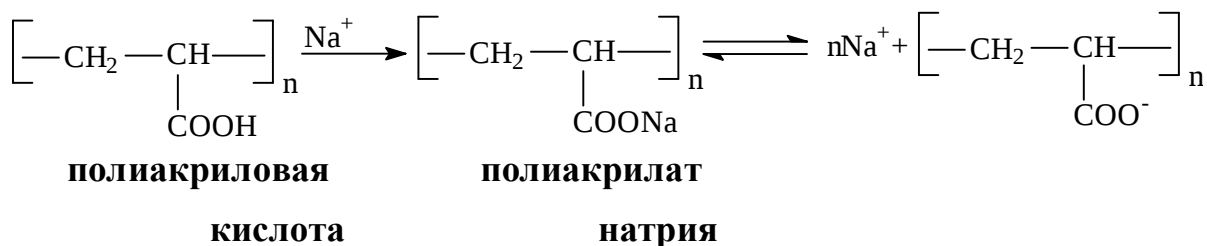
Высаливание растворов высокомолекулярного вещества часто происходит в форме застудневания. При этом осадок не образуется, а вся система, утрачивая текучесть, постепенно переходит в студнеобразное состояние (см.с.). Наличие в растворах высокомолекулярных веществ больших гибких макромолекул влияет на такие свойства растворов, как

осмотическое давление, вязкость. Осмотическое давление растворов полимеров значительно выше вычисленного по уравнению Вант-Гоффа. Объясняется это тем, что гибкая макромолекула ведет себя в растворе как несколько коротких молекул.

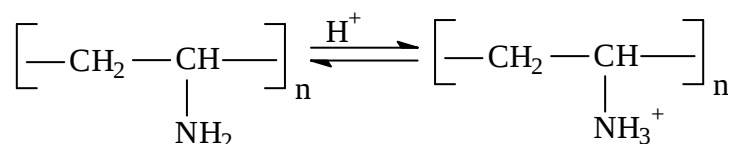
Вязкость растворов полимеров значительно выше вязкости растворов низкомолекулярных веществ и золь при одной и той же концентрации растворов. Вязкость растворов полимеров зависит от их молекулярной массы, природы растворителя, концентрации, температуры и давления. Высокая вязкость полимеров и характер её изменения при различных условиях определяются гибкостью макромолекул и их способностью менять свою форму.

9.3. Высокомолекулярные электролиты

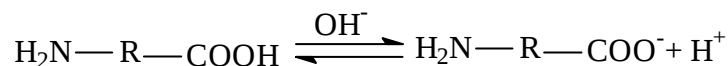
Многие природные и синтетические полимеры содержат функциональные группы, которые в растворах способны диссоциировать. Такие полимеры называют *полиэлектролитами*. По природе содержащихся в них ионогенных групп и по характеру их диссоциации полиэлектролиты делятся на *полимерные кислоты* (например, содержащие - COOH или -OSO₃H - группы крахмал, полиакриловая кислота, сульфитспиртовая барда), *полимерные основания* (например, содержащие основную группу – NH₂ полиамины), *полиамфолиты* (например, содержащие одновременно кислотную и основную группы белки, полиакриламид). Все высокомолекулярные электролиты растворяются в полярных растворителях, так как макромолекулы с ионогенными группами взаимодействуют с полярными жидкостями сильнее, чем с неполярными. В водных растворах полиэлектролиты участвуют в обменных реакциях и диссоциируют, образуя либо полианион, например,



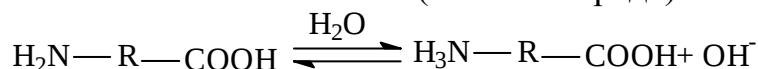
либо поликатион, например, в случае аминогруппы, присоединяющий ион водорода



Полиамфолиты в зависимости от pH-среды могут диссоциировать как с образованием полианионов (в щелочной среде)



так и поликатионов (в кислой среде)



Значение pH, при котором диссоциация основных и кислотных групп в молекуле идет в равной мере, называется *изоэлектрической точкой*, а состояние полиамфолита, при котором положительные заряды ионизированных основных групп компенсируются отрицательными зарядами кислотных групп, называется *изоэлектрическим состоянием*. От характера диссоциации макромолекулы зависит её форма в растворе. Если полимер диссоциирует только по кислотному или основному типу, то отталкивание одноименных зарядов в макромолекулярной цепи приводит к их распрямлению. В макромолекуле полиамфолитов в изоэлектрическом состоянии чередуются разноименно заряженные ионы, которые, притягиваясь, друг к другу, скручивают её в клубок (рис. 58).

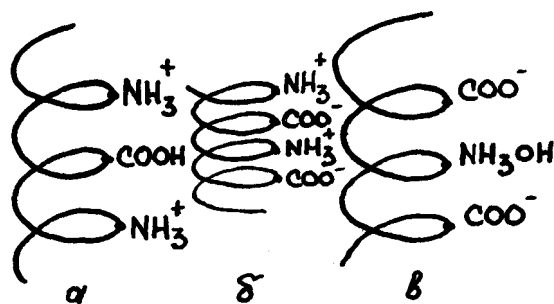


Рис. 58. Форма макромолекулы белка в кислой среде (а), в изоэлектрической точке (б) и в щелочной среде (в).

На форму макромолекул действует не только изменение pH среды, но и введение нейтрального электролита (NaCl, CaCl₂, Na₂SO₄ и др.). При небольших концентрациях электролиты уменьшают степень диссоциации ионогенных групп. При больших концентрациях электролиты оказывают высаливающее действие, что снижает растворимость высокомолекулярных веществ и приводит к скручиванию макромолекул.

Так как макромолекулы полиэлектролитов обладают всеми.

свойствами обычных электролитов и в том числе способностью подавлять ионизацию других электролитов, то увеличение концентрации самого полиэлектролита в растворе будет действовать так же, как добавление в систему обычных электролитов.

Поскольку рН среды и введение электролитов оказывают влияние на форму макромолекул полиэлектролитов, следовательно, они влияют и на такие свойства растворов, как вязкость, осмотическое давление и степень набухания (рис. 59).

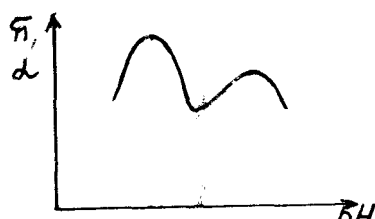


Рис. 59. Зависимость свойств растворов полиамфолита от рН.

В изоэлектрическом состоянии свернутая в клубок макромолекула обладает малой гибкостью. При значении рН выше и ниже изоэлектрической точки макромолекулы полиэлектролита вследствие увеличения числа одноименных ионов и их отталкивания распрямляются, становятся более гибкими, это и обуславливает рост осмотического давления и степень набухания.

При добавлении в раствор избытка кислоты или щелочи гибкость молекулярной цепочки начнет опять уменьшаться вследствие подавления ионизации одноименно заряженных ионогенных групп, в результате π и α понижаются. Механизм влияния рН на вязкость растворов полиэлектролитов приведен в разделе 10.2..

Полиэлектролиты широко применяются в нефтяной промышленности в качестве ионообменных смол, флокулянтов суспензий, для увеличения нефтеотдачи пластов. На свойстве полиамфолитов изменять диссоциацию в зависимости от среды и присутствия нейтральных электролитов основано применение их для осуществления избирательности воздействия на буровые растворы. Если в реакциях обмена участвуют полиионы, то макромолекулы могут связываться между собой, образуя нерастворимые пространственные полимеры, которые, укрупняясь, снижают свою растворимость и активность в буровых растворах.

9.4. Влияние высокомолекулярных соединений на устойчивость дисперсных систем

Растворы высокомолекулярных соединений обладают большой устойчивостью против коагулирующего действия электролитов. Поэтому, если к коллоидному раствору добавить раствор ВМС, устойчивость золя повышается. Это явление получило название коллоидной защиты. Подобное защитное действие оказывает ВМС и на суспензии, частицы которых в их

присутствии осаждаются чрезвычайно медленно. Как правило, защитным действием обладают ВМС лиофильной природы, то есть поверхностно-активные (белки, полисахариды, гуминовые вещества, лигнин, акриловые полимеры и др.). В природе роль защитных коллоидов играют гуминовые вещества, чаще всего по отношению к гидроксидам железа и алюминия. Степень защитного действия зависит от природы ВМС и защищаемого гидрофобного золя или суспензии.

Механизм защиты заключается в том, что лиофильные (гидрофильные) ВМС, имеющие собственные сольватные (гидратные) оболочки, адсорбируются на поверхности лиофобных дисперсных частиц, в результате этого они приобретают лиофильные (гидрофильные свойства). На поверхности частиц возникают сильно развитые адсорбционно-сольватные (гидратные) слои значительной протяженности и плотности, которые препятствуют сближению частиц и их агрегации.

Если в состав ВМС входят ионогенные группы, то защитный слой сообщает частицам и значительно высокий электрокинетический потенциал, который значительно повышает агрегативную устойчивость золя. На рис. 60а показана схема подобного защитного действия. В случае применения линейных ВМС с высокой степенью полимеризации одна макромолекула адсорбционно взаимодействует с несколькими частицами дисперсной фазы (рис. 60б) связывая их в своеобразные агрегаты в виде структурных сеток. В них взвешенные частицы лишены самостоятельного поступательного движения, лишены возможности сближаться друг с другом и коагулировать.

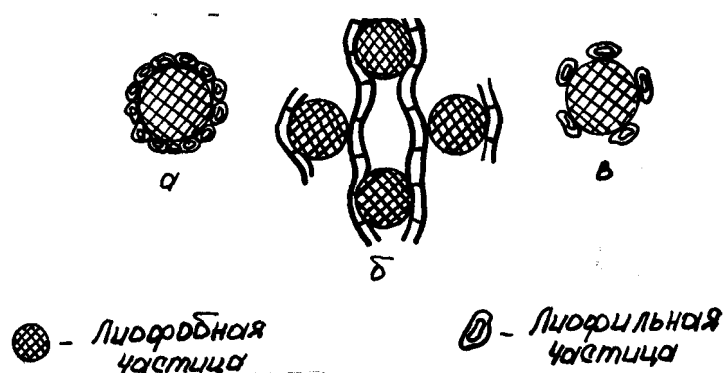


Рис. 60. Схема защитного действия

Защитное действие ВМС проявляется в том случае, если оно взято в достаточной концентрации. При недостатке защитного ЖС в растворе, когда макромолекул не хватает на покрытие и защиту всей поверхности частиц дисперсной фазы, устойчивость дисперсной системы не увеличивается, а резко понижается (рис. 60в). Это явление называется *сенсibilизацией*. В том случае, если макромолекулы ВМС несут заряд, разноименный с зарядом дисперсных частиц, то явление сенсibilизации объясняется обычной коагуляцией по типу коагуляции электролита, т.е. нейтрализацией заряда на частицах. Если же частицы дисперсной фазы и макромолекулы ВМС имеют

заряд одного и того же знака, то сенсбилизация объясняется тем, что различные участки одной макромолекулы адсорбируются на разных частицах и связывают их углеводородным мостиком в крупные, легко осаждаемые агрегаты – флоккулы (рис. 61).

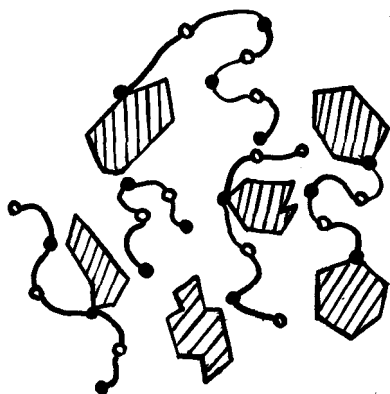


Рис. 61. Схема флоккулы

Сам же процесс осаждения частиц дисперсной фазы под влиянием ВМС называется *флокуляцией*. Используемые для флокуляции ВМС называют флокулянтами. Флокуляция обычно характерна для линейных макромолекул с активными функциональными группами, взаимодействующими с поверхностью дисперсных частиц.

В настоящее время используют следующие классы флокулянтов: 1) неорганические (активированная кремниевая кислота); 2) природные и искусственные ВМС, полученные переработкой природных продуктов (крахмал, эфиры целлюлозы); 3) синтетические ВМС (полиакриламид, поливиниловые спирты, кремний органические жидкости).

Флокуляция широко используется для осаждения суспензий и зольей, особенно при очистке природных и сточных вод, используемых и для заводнения пластов.

В бурении реагенты - флокулянты применяют для удаления из буровых промывочных растворов излишних частиц выбуренных горных пород, которые ухудшают их свойства.

10. СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ

В дисперсных системах (золях, суспензиях и растворах ВМС) самопроизвольно или в результате внешних воздействий происходит образование пространственных структур.

Структурообразование изменяет состояние дисперсной системы - от истинно жидких зольей через структурированные жидкости (гели, студни) к твердообразным (например, цементный камень), обладающих многими свойствами твердых тел.

Образование и наличие в дисперсных системах тех или иных структур придает им своеобразные физико-механические свойства: прочность, упругость (эластичность), пластичность, вязкость. Эти свойства

называют *структурно-механическими* или *реологическими*. Они во многом определяют эксплуатационные свойства буровых глинистых и цементных растворов и оказывают существенное влияние на характер течения нефти в пласте и эффективность её извлечения из недр. Изучение взаимосвязи между структурой и реологическими свойствами дисперсных систем, а также путей управления ими на различных этапах получения и эксплуатации занимается область науки, называемая *физико-химической механикой*. Её развитие связано с именем П.А. Ребиндера и его учеников.

10.1. Возникновение и свойства структур в дисперсных системах

Возникновение и развитие пространственных структур в дисперсных системах происходит во времени в результате сцепления или срастания частиц дисперсной фазы под влиянием действующих между ними межмолекулярных или химических сил.

В зависимости от характера сил сцепления между дисперсными частицами; согласно теории П.А. Ребиндера различают два основных типа пространственных структур: коагуляционные и конденсационно-кристаллизационные.

Основное различие этих структур определяется видом контакта между частицами дисперсной фазы. В коагуляционных структурах этот контакт осуществляется или через очень тонкие прослойки дисперсной среды и точечные контакты (рис.62,а, в), или при участии макромолекул (рис. 62,б). Конденсационные структуры возникают в результате срастания частиц дисперсной фазы отдельными участками поверхности (рис. 62,г).

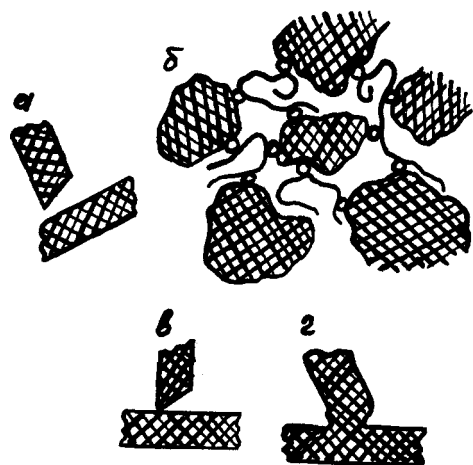


Рис. 62. Виды контактов в пространственных дисперсных структурах:

а, б - коагуляционные с низкомолекулярными сольватными (а) и высокомолекулярными (б) слоями; в - точечные; г - фазовые контакты

10.1.1. Коагуляционные структуры

Коагуляционные структуры образуются под влиянием ван-дер-ваальсовых сил между частицами дисперсной фазы, когда под действием каких-либо факторов их агрегативная устойчивость начинает снижаться, но не теряется полностью.

В процессе снижения агрегативной устойчивости происходит уменьшение толщины диффузного слоя и сольватных оболочек частиц дисперсной фазы. Благоприятным фактором образования коагуляционных структур является анизометричная (ассимметричная) форма частиц (палочки, листочки, иголки, нити), имеющих концы, углы, ребра (подобную форму имеют, например, глинистые частицы). На этих местах сольватирующее силовое поле твердой фазы ослаблено из-за кривизны, поэтому толщина диффузного электрического слоя и сольватных оболочек здесь наименьшая. В результате, сталкиваясь между собой в кинетическом движении, частицы легко взаимодействуют друг с другом в этих участках межмолекулярными силами и соединяются между собой концами и углами, образуя пространственный сетчатый каркас (рис. 63,а). Дисперсная среда захватывается механически, ячейками каркаса как губкой, благодаря чему образовавшаяся гетерогенная система теряет текучесть и по свойствам приближается к твердому телу. Система, образованная частицами золя или суспензии в форме пространственного сетчатого каркаса, ячейки которого заполнены дисперсной жидкостью или газом, называется *гелем*, а процесс образования геля - *гелеобразованием*.

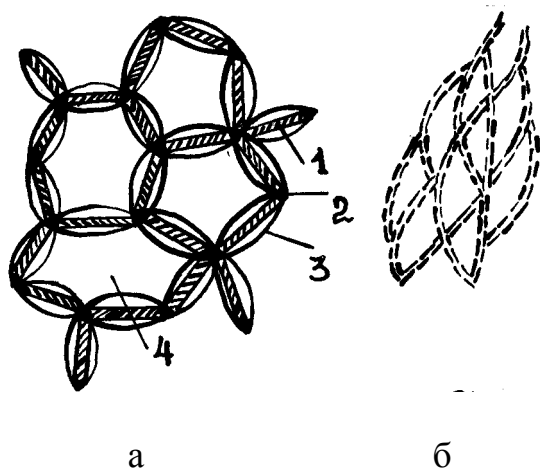


Рис. 63. Пространственная структура геля (а) и студня (б)

1-частица дисперсной фазы;
2-участки поверхности частиц, лишившиеся фактора устойчивости после стабилизации;
3-участки поверхности частиц, сохранившие фактор устойчивости;
4-петли структуры, заполненные дисперсной средой.

Подобное структурообразование происходит и в растворах ВМС с линейными и разветвленными макромолекулами. Вследствие большого числа ван-дер-ваальсовых связей, а при наличии функциональных групп водородных и химических связей, силы притяжения между макромолекулами оказываются больше сил отталкивания. В результате макромолекулы сцепляются активными группами, а их линейные цепи и боковые ответвления могут переплетаться, образуя рыхлый каркас (рис. 63,б). Процесс перехода ВМС в структурированную систему называется *студнеобразованием*, а образовавшаяся система - *студнем*. Так как студни характеризуются тончайшими молекулярными сетками, то их можно считать системами гомогенными.

Коагуляционные структуры образуют и нефти. При пониженной температуре из неё выделяются кристаллы парафина, сцепление

которых приводит к образованию гелеобразной структуры, в ячейки которой вовлечена часть дисперсной среды. Пространственную структуру даже при температурах выше пластовых могут образовывать и частицы асфальтенов, окруженные сольватными слоями смол и ароматических углеводородов. Асфальтены коагулируют и могут выпадать в осадок вследствие десольватации частиц при разбавлении нефти предельными углеводородами. Считается, что процесс десольватации активизируется при растворении в нефти азота, метана и этана, т.е. основных составляющих газов, растворенных в нефти. Десольватированные частицы асфальтенов создают более прочные пространственные структуры. Процесс образования и упрочнения пространственных структур в нефти интенсифицируется под влиянием стенок пористых пород, в которых заключена нефть. На процесс образования коагуляционных структур существенно влияют размеры и форма частиц дисперсной фазы, их природа и концентрация, температура, присутствие электролитов, время. С повышением концентрации дисперсной фазы или раствора ВМС способность к образованию пространственных структур увеличивается, так как при этом уменьшается расстояние между частицами. Для каждого золя, суспензии или раствора ВМС при данной температуре существует некоторая предельная концентрация частиц, ниже которой он не образует структуры. Здесь большое значение имеет природа частиц. Так, золь кремниевой кислоты превращается в гель при содержании в растворе 3% SiO_2 , тогда как раствор ВМС - желатин застудневает уже при концентрации 0,5%.

Температура очень сильно влияет на геле- и студнеобразование. С повышением температуры структурообразование затрудняется, т.к. интенсивность теплового движения частиц увеличивается, что приводит к ослаблению связей между ними и к понижению прочности и разрушению ранее образованных пространственных структур. В результате гель или студень могут перейти соответственно в золь или истинный раствор.

Электролиты (точнее их ионы) в зависимости от природы могут ускорить, замедлить и даже предотвратить структурообразование. На этот процесс, главным образом, влияют анионы, которые в порядке ослабления их действия на скорость структурообразования можно расположить в лиотропный ряд такого же вида который характеризует высаливающее действие анионов (см.с.), Сульфат-ионы ускоряют процесс геле- и студнеобразования, а начиная с хлорид-иона, наблюдается замедляющее

действие. Структурирующее действие анионов связано с их способностью десольватировать (дегидратировать) частицы дисперсной фазы, что облегчает их взаимодействие и создание рыхлых сетчатых структур. Образование таких структур происходит только при добавлении лишь небольшого количества электролита, обеспечивающего десольватацию (дегидратацию) частиц дисперсной фазы или макромолекул только на их концах, углах, ребрах, по которым и происходит сцепление частиц. Добавление значительных количеств электролита вызывает десольватацию (дегидратацию) всей поверхности частиц, что приводит к коагуляции или высаливанию и расслоению системы на две фазы.

Процесс структурообразования даже в концентрированных системах и при низкой температуре требует определенного времени (от минут до месяцев), необходимого для перегруппировки частиц и макромолекул и формирования пространственной ячеистой сетки. При этом постепенно повышается прочность геля и студня.

Гели и студни могут с течением времени самопроизвольно сжиматься, уменьшаться в объеме, одновременно выделяя при этом из ячеек каркаса содержащуюся в них дисперсную среду (рис. 64)

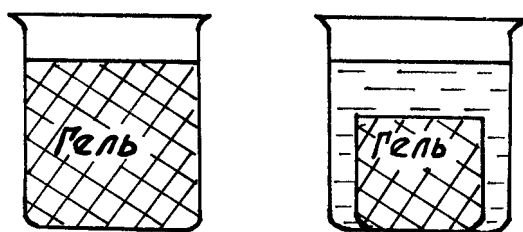


Рис. 64. Схематическое изображение синерезиса
а- система до синерезиса;
б- система после синерезиса

Это явление, называемое *синерезисом*, объясняется продолжающимся во времени увеличением числа и прочности контактов между частицами, что приводит к уплотнению структуры и переходу её к конденсационно-кристаллизационному типу и выделению дисперсионной среды. Синерезису благоприятствуют все факторы, способствующие коагуляции, а также гибкость частиц. Поэтому особенно значительный синерезис наблюдается у студней ВМС, состоящих из гибких макромолекул.

Некоторые системы с коагуляционной структурой, из которых высушиванием удалена дисперсионная среда (например, глинистые минералы, которые являются сухими гелями силикатов и алюмосиликатов), способны в той или иной степени поглощать среду при контакте с ней. При этом поглощение жидкой среды сухим гелем - *ксерогелем* связано с капиллярным всасыванием и тем, что возникающие на частицах сольватные оболочки, благодаря расклинивающему давлению, раздвигают частицы, а образовавшиеся промежутки заполняются дисперсионной средой. В этом случае говорят о *набухании* ксерогеля. Набухание является процессом, обратным синерезису.

Лиофобные ксерогели набухают сравнительно незначительно. Лиофильные ксерогели - например, глинистые породы в воде, студни ВМС

могут набухать очень сильно.

Набухание глинистых пород оказывает большое влияние на устойчивость стенок скважин при бурении и на качество вскрытия продуктивных пластов.

Более подробно явление набухания ВМС рассмотрено в разделе 9.1.

Коагуляционные структуры образованы слабыми межмолекулярными силами, поэтому могут быть разорваны под влиянием механических воздействий при перемешивании, встряхивании, вибрации и т.д. Разрыв связей приводит к разрушению пространственной структуры.

Многие коагуляционные структуры (золи, концентрированные эмульсии и суспензии, нефти) обладают способностью со временем при постоянной температуре восстанавливать свою структуру после прекращения механического воздействия. Это явление называется *тиксотропией*.

Тиксотропия дисперсных систем имеет важное значение и часто используется в технике. Тиксотропные свойства бентонитовых и монтмориллонитовых глин обуславливают применение глинистых суспензий как основного компонента буровых промывочных растворов в нефтедобывающей промышленности. При работе бура такие растворы становятся текучими и ведут себя как типичные жидкости: поток бурового раствора, нагнетаемого в скважину, выносит на поверхность грубодисперсные частицы выбуренной породы. При остановке бура возникает опасность быстрого оседания-седиментации выбуренной породы и в результате - заклинивание бура, т.е. серьезной аварии. К этому же явлению привело бы применение воды вместо глинистого раствора. Тиксотропные свойства высокодисперсной глинистой суспензии обеспечивают возникновение коагуляционной структуры, удерживающей её оседание. При возобновлении работы бура коагуляционная структура частиц легко разрушается, и система снова приобретает жидкообразные свойства. Кроме того, текучая глинистая суспензия, попадая в стенки скважин, превращается в структурированную систему - "затвердевает". В результате происходит глинизация скважин, что предупреждает осыпание их стенок и обвалы. Высокая тиксотропия необходима для буровых растворов и вследствие того, что, попадая в трещины поглощающих горизонтов, они застудневают в них и способствуют ликвидации поглощения. В то же время тиксотропия создает затруднения при пуске буровых насосов и вероятность гидравлического сопротивления в процессе бурения.

Тиксотропия позволяет проводить вибрационную укладку тампонажных цементов в начальной стадии их твердения. При этом происходит разрушение первоначально образующихся коагуляционных структур, что облегчает процессы перемешивания, обеспечивает плотную укладку, снятие внутренних напряжений и прочность образующегося цементного камня.

Учет тиксотропных свойств обводненных глинистых грунтов чрезвычайно важен при прокладке магистральных нефте- и газопроводов.

Тиксотропными свойствами обладают и структурированные нефти. При их перемешивании прочность пространственных структур уменьшается, а в покое возрастает. Это имеет значительное влияние при её транспорте по трубопроводам.

Системы с коагуляционными структурами обладают, как правило, небольшой прочностью, пластичностью, а в некоторых случаях и эластичностью. Такие свойства обусловлены наличием тонкой прослойки между частицами.

10.1.2. Конденсационно-кристаллизационные структуры

Эти структуры возникают в результате образования прочных химических связей между частицами (конденсационные структуры) или вследствие срастания кристалликов, образующихся в процессе кристаллизации из раствора или расплавов (кристаллизационные структуры). Система при этом приобретает свойства твердого тела. Такие структуры не обладают тиксотропными свойствами и разрушаются необратимо, т.е. проявляют упруго-хрупкие свойства. Прочность их обычно значительно выше прочности коагуляционных структур. Конденсационной структурой обладает, например, гель кремниевой кислоты (силикагель). Подобные структуры образуются и в результате набухания пространственных полимеров. Примером таких конденсационных студней, являются ионообменные смолы.

Возникновение кристаллизационных структур лежит в основе образования многих горных пород.

Кристаллизационное структурообразование происходит в процессе твердения цемента и других минеральных вяжущих веществ, используемых в бурении скважин.

Высокопарафинистые нефти или нефти с высоким содержанием асфальтенов при температуре порядка 15-25°C и ниже вследствие образования конденсационно-кристаллизационных структур могут превращаться в твердообразные вещества, добыча которых возможна или после разогрева или методами разработки твердых ископаемых. Образование пространственных структур в нефти оказывает значительное влияние на эффективность извлечения её из недр, а также на перекачку её по трубопроводам.

Образованием и свойствами кристаллизационных структур можно управлять добавками ПАВ и электролитов, которые, адсорбируясь на поверхности частиц, ослабляют их контакт и тем самым изменяют форму и размеры образующихся кристаллов, а также условия их срастания.

В реальных дисперсных системах в процессе их получения и использования часто осуществляется переход от коагуляционных структур к конденсационно-кристаллизационным. В результате возникают промежуточные состояния систем.

10.2. Вязкость дисперсных систем

Вязкость является наиболее важной реологической характеристикой дисперсных систем. Для бесструктурных свободнодисперсных систем (разбавленных золь, суспензий, эмульсий) вязкость увеличивается с ростом содержания дисперсной фазы. Эта зависимость выражается уравнением Эйнштейна

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} k\varphi \quad \text{или} \quad \eta = \eta_0(1 + k\varphi) \quad (40)$$

где η и η_0 - вязкости дисперсной системы и чистой дисперсной среды; φ - объемная доля дисперсной фазы, включая их сольватные оболочки, в общем объеме системы; k - константа, определяемая формой частиц.

Из уравнения (40) видно, что вязкость свободнодисперсных систем находится в линейной зависимости от содержания в них дисперсной фазы.

Для сферических частиц коэффициент $k = 2,5$. Если же форма частиц отличается от сферической, то коэффициент k увеличивается, т.е. вязкость системы возрастает.

Вязкость сильноразбавленных растворов ВМС с короткими (с молекулярными массами не более 30000) и жесткими макромолекулами определяется уравнением Г. Штаудингера.

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = kM, \quad (41)$$

где $\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$ - удельная вязкость (показывает относительное приращение вязкости чистого растворителя при прибавлении к нему ВМС); K - константа, характерная для каждого полимергомологического ряда в данном растворителе (порядка 10^{-4}); M - молекулярная масса полимера; c - массовая концентрация раствора.

Из уравнения (41) видно, что когда между молекулами полимера отсутствует взаимодействие, вязкость раствора возрастает линейно при увеличении концентрации раствора.

Удельная вязкость увеличивается с ростом молекулярной массы, поскольку большие молекулы оказывают относительно большее сопротивление потоку.

Из уравнения (41) следует, что в отсутствие взаимодействия между макромолекулами удельная вязкость полимера, отнесенная к единице концентрации (приведенная вязкость) не должна зависеть от концентрации раствора и прямо пропорциональна его молекулярной массе:

$$\eta_{уд}/c = \kappa M, \quad (42)$$

Однако результаты измерения вязкости показывают, что $\eta_{уд}/C$ возрастает с увеличением концентрации вследствие взаимодействия между макромолекулами (рис. 65). Поэтому, чтобы исключить влияние взаимодействия, молекулярную массу полимера связывают с *характеристической вязкостью*. Характеристическая вязкость представляет собой приведенную вязкость при бесконечном разбавлении раствора:

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \eta_{уд}/C, \quad (43)$$

Для нахождения $[\eta]$ пользуются графическим методом (рис. 36): на оси ординат откладывают значения $\eta_{уд}/C$, определенные опытным путем для разбавленных растворов полимера, а на оси абсцисс- соответствующие концентрации. Отрезок, отсекаемой прямой на оси ординат, соответствует характеристической вязкости.

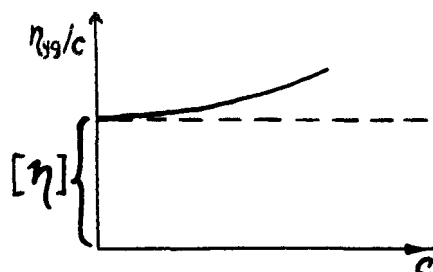


Рис. 65. Зависимость приведенной вязкости от концентрации ВМС в растворе.

Наиболее широкое распространение для определения зависимости вязкости растворов полимеров от их молекулярной массы получили уравнение

$$[\eta] = \kappa M^a, \quad (44)$$

где κ -коэффициент, постоянный для соединений полимераналогического ряда в данном растворителе; a - постоянная, отражающая форму макромолекул в растворе и зависящая от природы растворителя. Уравнение (44) учитывает влияние на вязкость растворов полимеров длины цепи, формы макромолекул и их взаимодействие друг с другом и с растворителем. В хороших растворителях макромолекулы более сольватированы, меньше взаимодействуют друг с другом, поэтому они более вытянуты и занимают большой объем, увеличивая вязкость. В плохом растворителе макромолекулы мало сольватированы, поэтому они свертываются в плотные клубки, и вязкость при той же концентрации оказывается значительно меньше.

Значения a лежат в пределах от 0,5 до 1,0.

Значения констант κ и a для растворов некоторых полимеров в воде приведены в табл. 6.

Таблица 6

Значение констант уравнения (44)

Полимер	$K \cdot 10^4$	a
Поливиниловый спирт	5,6	0,67
Метилцеллюлоза	2,8	0,62
Оксиэтилцеллюлоза	3,7	0,80

Уравнения (31, 42, 44) используют для определения молекулярной массы полимеров на основе измерений их вязкости.

Для водных растворов полиэлектролитов (например, широко используемые в нефтяной промышленности гидролизированный полиакрилонитрил- реагент гипан, гидролизированный полиакриламид - ГОЛА) наблюдается постоянный рост приведенной вязкости с уменьшением концентрации. Это объясняется увеличением степени диссоциации полиэлектролитов при разбавлении, что вызывает рост заряда макромолекулы и соответственно её объема за счет отталкивания заряженных функциональных групп.

Для растворов полиэлектролитов характерна зависимость вязкости от рН среды. Минимальная вязкость наблюдается в изоэлектрической точке (рис. 66), так как здесь полиионы, имеющие наименьший заряд, находятся в клубкообразной форме, занимают небольшой объем и оказывают наименьшее сопротивление течению

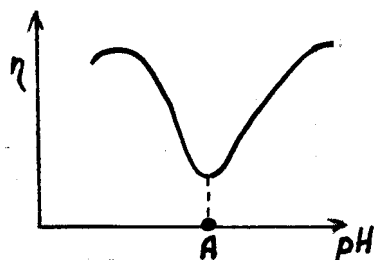


Рис. 66. Зависимость вязкости растворов полиэлектролитов от рН среды.

А- изоэлектрическая точка

По мере удаления от изоэлектрической точки в полиионе увеличивается число одноименно заряженных групп, отталкивающих друг от друга. В результате полиион распрямляется и оказывает большее сопротивление течению - вязкость растет. Однако при очень больших и очень малых значениях рН. вследствие уплотнения молекулярного клубка в результате подавления ионизации одноименно заряженных ионогенных групп, вязкость раствора снова уменьшается.

Для структурированных дисперсных систем характерна весьма большая величина вязкости и её способность возрастать с увеличением содержания дисперсной фазы значительно сильнее (рис.67), чем это следует из уравнения Эйнштейна (40). Это объясняется тем, что с увеличением

содержания дисперсной фазы вначале образуются несвязанные друг с другом фрагменты структуры, затем они соединяются в сплошную сетку, препятствующую течению жидкости.

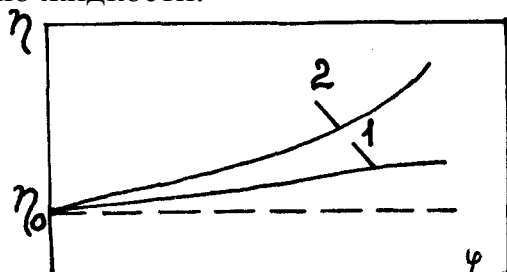


Рис. 67. Зависимость вязкости свободнодисперсной системы (1) структурированной (2) от объемной доли дисперсной фазы.

η - вязкость дисперсной среды

Для течения низкомолекулярных жидкостей (вода, углеводороды), а также разбавленных дисперсных систем справедлив закон Ньютона

$$P = \eta \frac{dU}{dX}, \quad (45)$$

где P - напряжение сдвига, поддерживающее течение жидкости;

η - коэффициент вязкости (или вязкость) ; du/dx - градиент скорости движения между слоями. Это значит, что вязкость таких систем не зависит от скорости течения: если жидкость течет под влиянием приложенного извне напряжения P , то с увеличением напряжения пропорционально возрастает и скорость течения (рис.68,а) Все жидкости, для которых эта зависимость имеет линейный характер, называются *нормальными* или *ньютоновскими*.

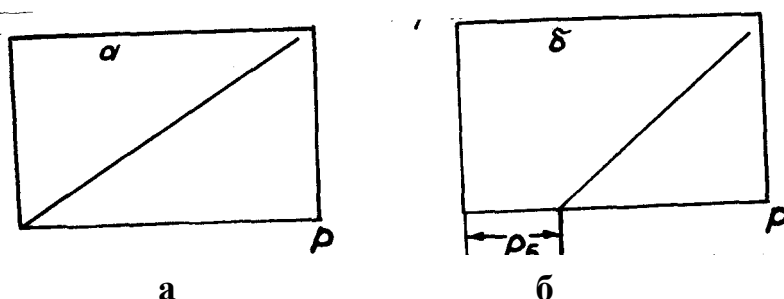


Рис. 68. Зависимость du/dx от P для нормальных жидкостей (а) и для структурированных систем по Шведову-Бингему (б)

Структурированные системы не подчиняются закону Ньютона: с ростом напряжения сдвига значение вязкости не остается постоянным, а уменьшается, т.е. не соблюдается прямая зависимость между напряжением и градиентом скорости. Поэтому такие системы

называются **аномальными** или **неньютоновскими**.

Причина аномалии вязкого течения у зелей и суспензий с палочкообразными и пластинчатыми частицами, эмульсий и растворов ВМС с гибкими, свернутыми в клубок макромолекулами заключается в том, что по мере увеличения напряжения сдвига или скорости течения такие частицы ориентируются, деформируются, распрямляются в направлении потока. В результате сопротивления частиц этому потоку уменьшается, уменьшается вязкость и убыстряется движение жидкости (рис. 69). В структурированных системах при увеличении напряжения системы (увеличением давления), структура подвергается разрушению и упрощению, что ведет к снижению вязкости.

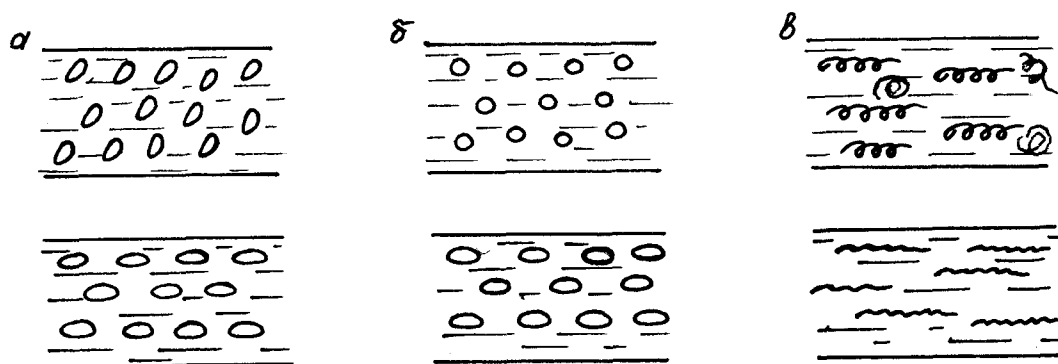


Рис. 69. Влияние скорости течения на ориентацию частиц в по токе:
а -суспензии и золи; б - эмульсии; в -растворы ВМС

Зависимость характера течения и вязкости от напряжения сдвига (давления) для коагуляционных структур описывается сложными реологическими кривыми. Сложный характер таких кривых объясняется тем, что в коагуляционной структуре могут идти одновременно два процесса - разрушение структуры и восстановление.

На рис. 70 приведен пример такой зависимости для суспензии бентонитовой глины.

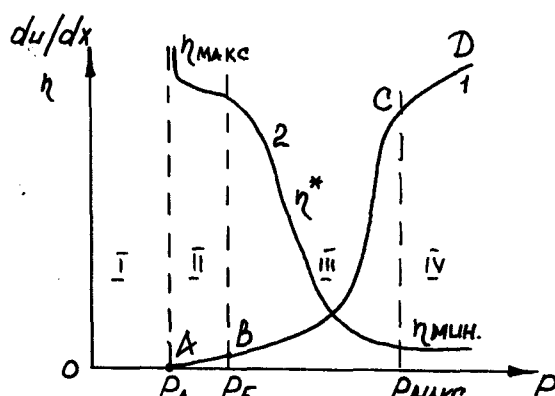


Рис. 70. Реологические кривые течения (1) и вязкости (2) структурированных систем

На кривой можно выделить четыре участка. При очень малых

напряжениях сдвига $P < P_A$ (участок I) система может вести себя как твердообразная с высокой вязкостью, на этом участке течения нет. P_A - характеризует механические свойства сплошной пространственной сетки, пронизывающей весь объем системы. При достижении сдвигового напряжения некоторого значения P_A наступает медленное вязкопластическое течение системы. На участке II сдвиг осуществляется за счет процесса разрушения и последующего восстановления контактов между частицами и соответствующих структур. При напряжениях $P_A - P_B$ связи успевают обратимо восстанавливаться и течение, таким образом, происходит при практически неразрушенной структуре. В этой области система течет как ньютоновская жидкость, вязкость её постоянна и достаточно высока. Это явление называется *ползучестью*.

При достижении некоторой величины напряжения сдвига P_B равновесие между разрушением и восстановлением контактов смещается в сторону разрушения и тем сильнее, чем выше значение P . Этой области течения разрушаемой структуры отвечает участок III. Течение системы на этом участке описывается уравнением Шведова-Бингама

$$P - P_B = \eta^* du / dx \quad (46)$$

где P_B - предельное напряжение сдвига, соответствующее началу интенсивного разрушения структуры; η^* - эффективная вязкость.

Постепенное разрушение структуры системы приводит к значительному понижению эффективной вязкости.

При рассмотрении поведения структурированных систем используют *кажущуюся* или *эффективную вязкость*, которая изменяется в зависимости от скорости течения, в то время как *истинная вязкость* от скорости течения не зависит. После полного разрушения структуры при $P_{\text{макс}}$ в дисперсной системе вязкость её становится минимальной, она проявляет свойства ньютоновской жидкости (участок IV) при условиях ламинарного течения. При последующем увеличении напряжения сдвига наблюдаются отклонения от уравнения Ньютона, связанные с возникновением турбулентности.

Значения эффективной вязкости при течении могут изменяться на несколько порядков. Так, для суспензий бентонитовых глин $\eta_{\text{макс}} \approx 10^6$ Па*с, а $\eta_{\text{мин}} \approx 10^{-2}$ Па*с. Характер течения во многом определяет эксплуатационные свойства буровых растворов. Поскольку нефть также является дисперсной системой с аномальной вязкостью, характер её течения оказывает существенное влияние на условия вытеснения нефти и производительность скважин. Роль предела текучести и аномалии вязкости нефти возрастает в мелкопористом пласте. Присутствие смол может вызвать ослабление прочности связи в структуре и тем самым повысить подвижность нефти. Но наиболее эффективным способом

разрушения структуры и увеличения подвижности нефти буровых растворов и других структурированных дисперсных систем является повышение температуры.

ЛИТЕРАТУРА

1. Абдуллин Ф.С. Добыча нефти .-М.: Недра, 1983.
2. Амиян В.А., Амиян А.В. и др. Применение пенных систем в нефтегазодобыче .-М.: Недра, 1987.
3. Ахмадеев Р.Г., Данюшевский В.С. Химия промывочных и тампонажных жидкостей М.: Недра, 1981.
4. Булатов А.И., Рябченко В.И., Сухарев С.С. Основы физико-химии промывочных жидкостей и тампонажных растворов .-М.* Недра, 1968.
5. Болдырев А.И. Физическая и коллоидная химия .-М.: Высшая школа, 1974.
6. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии.-М.: Химия, 1976.
7. Лукьянов А.Б. Физическая и коллоидная химия.-М.: Химия, 1988.
8. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии.-М. г Химия. 1989.
9. Хмельницкий Р.А. Физическая и коллоидная химия-М.: Высшая школа. 1988
10. Кузнецов В.В., Усть-Качкинцев В.Ф. Физическая и коллоидная химия. - М.: Высшая школа, 1976.
11. Менковский М.А. Шварцман Л.А.- Физическая и коллоидная химия.- М.: Химия, 1981.
12. Муравьев В.М. Эксплуатация нефтяных и газовых скважин.-М.: Недра. 1973..

СОДЕРЖАНИЕ

Введение

1. Основные характеристики поверхностных явлений	4
1.1. Поверхностное натяжение и свободная поверхностная энергия	4
1.1.1. Факторы, влияющие на поверхностное натяжение	6
1.1.2. Методы определения поверхностного натяжения	8
1.2. Смачивание	10
1.3. Капиллярные явления	13
2. Сорбционные процессы	16
2.1. Адсорбция	16
2.2. Адсорбция на границах раздела газ-раствор, жидкость-раствор	18
2.3. Адсорбция на поверхности твердого тела	22
2.3.1. Адсорбция газов	23
2.3.2. Адсорбция из растворов	28
2.3.2.1. Молекулярная адсорбция	28
2.3.2.2. Адсорбция электролитов	30
2.4. Адсорбция из смесей. Хроматография	34
2.5. Адсорбционные явления на границах раздела нефти с газом, водой, породой, металлами	41
2.6. Абсорбция	44
2.7. Поверхностно-активные вещества	46
2.8. Адсорбционные явления в нефтепромысловом деле	54
2.8.1. Адсорбционные явления-при бурении	54
2.8.2. Механизм действия ингибиторов коррозии	59
2.8.3. Использование ПАВ для увеличения ' нефтеотдачи пластов	61
2.8.3.1. Обработка растворами ПАВ призабойных зон пластов	61
2.8.3.2. Вытеснение нефти из пластов растворами ПАВ	63
2.8.4. Значение адсорбционных явлений при поиске нефтяных и газовых залежей	64
3. Классификация дисперсных систем	66
4. Получение дисперсных систем	70
4.1. Методы диспергирования	70
4.2. Методы конденсации	71
5. Дисперсионный анализ	74
5.1. Оптические и молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем	74
5.1.1. Оптические свойства	74
5.1.2. Молекулярно-кинетические свойства	75

5.2. Осмотическое давление	76
5.3. Седиментация	77
6 Ультрамикрогетерогенные системы (коллоидные растворы)	80
6.1. Строение коллоидных частиц	80
6.2. Электрокинетические явления	83
6.3. Устойчивость дисперсных систем	88
6.3.1. Коагуляция коллоидных растворов	89
6.3.2. Пептизация	95
7. Микрогетерогенные системы	97
7.1. Суспензии	97
7.2. Эмульсии	98
7.3. Газовые эмульсии и пены	102
8. Растворы поверхностно-активных веществ	107
8.1. Свойства растворов ПАВ	107
8.2. Механизм мицеллообразования и строения мицелл	108
8.3. Солюбилизация в растворах ПАВ	110
8.4. Практическое значение растворов коллоидных ПАВ	112
9. Растворы высокомолекулярных соединений	113
9.1. Взаимодействие ВМС. с растворителями	113
9.2. Свойства растворов высокомолекулярных веществ	117
9.3. Высокомолекулярные электролиты	119
9.4. Влияние высокомолекулярных соединений на устойчивость дисперсных систем	121
10. Структурообразование в дисперсных системах	123
10.1. Возникновение и свойства структур в дисперсных системах	124
10.1.1. Коагуляционные структуры	124
10.1.2. Конденсационно-кристаллизационные структуры	128
10.2. Вязкость дисперсных систем	129
Литература	136