

UDC 665.455:006.354; 543

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ ЭМУЛЬСИОННЫХ ВЯЖУЩИХ ВЕЩЕСТВ

STUDY OF ELECTROKINETIC NATURE OF EMULSION BINDERS

Кошкаров В.Е., Ахметов А.Ф.,
ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный нефтяной технический
университет», г. Уфа, Российская Федерация
ООО «Научно-исследовательский центр «НАНО.БИТ»,
г. Екатеринбург, Российская Федерация

V.E. Koshkarov, A.F. Akhmetov,
FSBEI NPE "Ufa State Petroleum Technological University",
Ufa, the Russian Federation
LLC "Research and Development Centre "NANO.BIT",
Ekaterinburg, the Russian Federation
e-mail: sntp_nauka@list.ru

Аннотация. Электрокинетическая природа нефтяных эмульсий наиболее полно проявляется в связи с демульгированием их при добыче нефти. Разработаны методики исследования эмульсий обратного типа. При пропускании постоянного или переменного тока через эмульсию может наступить коалесценция капель воды, фиксируемая фотоэлементами [6]. Под микроскопом видно, что капли эмульсии в электрическом поле деформируются и группируются в цепи, располагающиеся параллельно силовым линиям. В эмульсиях типа «Вода в Масле» (В/М) коалесценция наступает, когда капли, образующие цепочку, приходят в соприкосновение. Эти цепи проводят ток и отталкиваются друг от друга. В эмульсиях типа «Масло в Воде» (М/В) коалесценция не наступает. При зарядке конденсатора, содержащего

эмульсию, энергия расходуется не только на поляризацию диэлектрической среды, но и на механическую работу, а именно на деформацию капель и на изменение распределения дисперсной фазы в объеме [2]. Исследованный механизм электрокинетического взаимодействия основан на поляризации дипольных молекул углеводородных связующих (М/В) или молекул воды (В/М). В настоящей статье рассмотрены принципиально те же механизмы образования и коалесценции эмульсий, но в присутствии полярного эмульгатора, за счет которого мы искусственно задаем необходимый нам принцип взаимодействия, обеспечивая тем самым наперед заданные свойства эмульсии. Экспериментально установлены электрокинетические аспекты эмульсионных связующих, методика определения параметров двойного электрического слоя эмульсий и увязка этих параметров с действующими представлениями по формированию, существованию во времени и их распаду. По результатам сравнительных испытаний электрокинетических свойств различных эмульсий предложена методика сопоставительного анализа эмульсионных связующих, приготовленных на разных вяжущих веществах.

Abstract. The electrokinetic nature of crude oil emulsions is evident to the fullest extent in connection with the demulsifying of oil emulsions during crude oil production. The techniques of reverse-type emulsions studies are developed. During the passage of direct or alternating current through the emulsion coalescence of water droplets observed solar cells may occur [6]. Through the microscope, it was seen that the emulsion droplets in an electric field are deformed and grouped into chains, which are located parallel to the power lines. In water-in-oil (W/O) emulsion coalescence occurs when droplets forming a chain come into contact. These chains are conductive and repel each other. In oil-in-water (O/W) emulsion such chains do not coalesce. When charging the capacitor containing emulsion energy is used not only on the polarization of

the dielectric medium, but also on the mechanical work, namely droplet deformation and changes in the distribution of the dispersed phase in the volume [2]. The investigated mechanism of electrokinetic interaction is based on polarization dipole molecules of hydrocarbon binders (O/W) or water molecules (W/O). In this paper we consider fundamentally the same mechanism of formation and coalescence of emulsions, but in the presence of polar emulsifier, due to which we artificially set the necessary principle of interaction, thus providing the desired properties of the emulsion in advance. Experiments have revealed electrokinetic aspects of emulsion binders, a method of determining the parameters of the electric double layer of emulsions and the tie of these parameters with current ideas on the formation, existence in time and their decay. According to the results of comparative tests of electrokinetic properties of various emulsions a method of comparative analysis of emulsion binders prepared with different binders is proposed.

Ключевые слова: эмульсия, связующие, эмульгатор, электрофорез, адсорбция, потенциал, электролит, битум, дисперсные системы.

Key words: emulsion, binder, emulsifier, electrophoresis, adsorption capacity, the electrolyte, bitumen, dispersions.

Эмульсионные вяжущие представляют собой пленкообразующий материал, однородную маловязкую жидкость темно-коричневого цвета, состоящую из нефтяного связующего и водного раствора поверхностно-активных веществ (эмульгатора). Причем эмульсионные капли стабилизируются эмульгатором после их образования в соответствии с определенными закономерностями эмульгирования [1]. В зависимости от того, какова электрокинетическая природа конкретно исследуемого эмульгатора, мы можем получить разные типы эмульсий (M\B, B\M), и даже разные виды дисперсной системы (эмульсии, пасты, пены) на одном и том же вяжущем.

Эмульсионные вяжущие материалы разрабатывались и изучались отечественными [2-3, 9] и зарубежными [6, 10-11] исследователями. В дорожном строительстве битумные эмульсии начали применять с начала XX века [10]. Отличительной особенностью битумных эмульсий является возможность применения «холодных» технологий дорожного строительства, исключение необходимости применения нефтяных растворителей и нагрева вяжущих материалов, уменьшение расхода топлива для подогрева высушивания каменного материала. Кроме того, возросшие требования к экологическим параметрам производства дорожных работ выявили также преимущества битумных эмульсий перед горячими и разжиженными дорожными битумами.

В настоящее время широко распространены дорожные эмульсии, применяемые для обработки минеральных материалов (холодные смеси) при устройстве конструктивных слоев дорожных одежд, для устройства защитных слоев с шероховатой поверхностью, ухода за свежеложенным бетоном, закрепления откосов и подвижных песков, подгрунтовки и обеспыливания покрытий. В дорожной отрасли действует ГОСТ Р 52128-2003 «Эмульсии битумные дорожные. Технические условия», регламентирующий классификацию, методы получения, хранения, использования и контроля качества эмульсий и эмульсионно-минеральных смесей для дорожного строительства. Разработаны и испытаны составы битумных эмульсий [3,4] на основе вязких дорожных битумов БНД 60/90, 90/130 с использованием доступных эмульгаторов (БП-3), полимерных модификаторов (латексов), с использованием известных способов и машин для эмульгирования битума (диспергаторы).

Эмульсионные вяжущие для дорожного строительства и обеспыливания покрытий автомобильных, сельских и карьерных дорог должны быть получены наиболее простым путем, быть экономичными, удобными в применении и разрушаться (распадаться) при контакте с субстратом смеси или поверхностью покрытия только в определенное,

требуемое по технологии время. При этом вязущее должно максимально сохранять или даже улучшать свои первоначальные свойства после распада эмульсии.

Тем не менее, теория эмульсионных вязущих и связующих веществ до сих пор значительно отстает от практики. Приготовление эмульсий и материалов на их основе, использование и контроль их качества в народном хозяйстве пока еще остается эмпирической областью. В частности, показатели качества эмульсии при хранении определяются весьма трудоемкими и неточными способами, например, по остатку вязущего на стандартном сите сразу после приготовления, затем на 7 сутки, затем на 31 сутки [8]. В зарубежных нормах показатель качества при хранении и транспортировании эмульсий определяются принципиально тем же методом [9], с той лишь разницей, что у них согласованы другие стандартные сита и нормированы несколько иные сроки испытаний.

Задачей настоящего исследования является установление количественного показателя электрокинетической природы, наиболее обобщенно и более точно указывающего на качество битумных и углеводородных эмульсий, характеризующего параметры эмульсий при их получении, транспортировании, хранении и использовании. С этой целью была предложена методика исследования электрических свойств, аналогичная методике исследования дисперсных материалов в коллоидных растворах [5].

При формировании нефтяных эмульсий основным фактором их устойчивости является двойной электрический слой (ДЭС) капле дисперсной фазы в дисперсионной среде, полный потенциал которой складывается из адсорбционного потенциала (формируемого молекулами эмульгатора) и потенциала диффузного слоя (формируемого системой противоионов). Модель двойного электрического слоя гранул эмульсии прямого типа показана на рисунке 1.

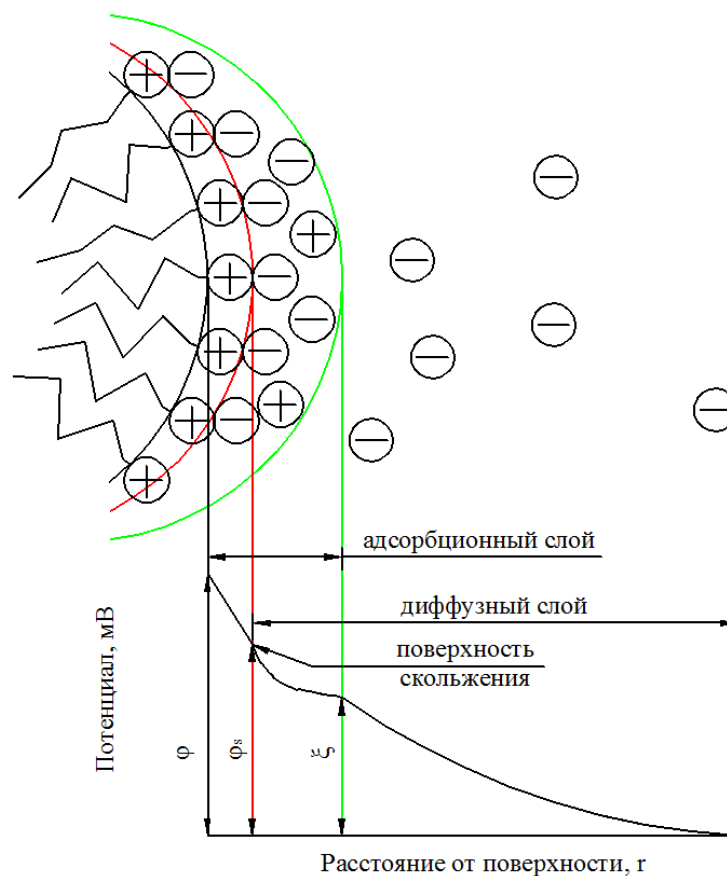


Рисунок 1. Двойной электрический слой гранул эмульсии:
 φ – общий потенциал системы, φ_s – потенциал упорядоченного слоя,
 ξ – потенциал диффузного слоя

Общий потенциал φ ДЭС снижается по мере удаления от поверхности капли, причем в адсорбционном слое наблюдается линейное снижение φ . Нарушение линейной зависимости происходит на границе между адсорбционным и диффузным слоями противоионов. В диффузном слое потенциал φ снижается по экспоненте. Прямых методов измерения потенциалов на границе адсорбционного слоя не существует, однако можно измерить другую близкую величину – электрокинетический потенциал ξ (дзета-потенциал) [10]. Дзета-потенциал можно определить как потенциал границы скольжения фаз при их относительном движении во внешнем электрическом поле.

Для определения дзета-потенциала нами разработана методика определения сил взаимодействия двойного электрического слоя грубодисперсной системы, обуславливающих степень агрегации и

седиментации эмульсионных вязущих, а так же скорость распада дисперсной системы при контакте с субстратом. Сущность разработанной методики основана на определении скорости движения заряженных гранул дисперсной фазы относительно дисперсионной среды во внешнем электрическом поле.

Опытная установка включает источник постоянного тока, блок измерительных устройств, определяющий электрические параметры системы, и рабочий орган установки - U-образную трубку, показанную на рисунке 2.



Рисунок 2. Рабочий орган установки для определения электро-кинетического потенциала эмульсии методом электрофореза



Рисунок 3. Ход эксперимента: эмульсия из левого колена поднимается в анодном пространстве (правое колено)

При прохождении электрического тока через двухфазную систему, состоящую из заряженных гранул эмульсии и диффузного слоя раствора ПАВ, вследствие разности потенциалов происходит относительное смещение фаз и перемещение системы по границе раздела фаз. Для наблюдения и измерения этого явления мы воспользовались методом движения подвижной границы Гельмгольца-Смолуховского [5], приняв необходимые допущения, связанные с грубодисперсными системами.

В основании U-образной трубки помещается эмульсия. На поверхность эмульсии налита контактная жидкость, которая является дисперсионной средой эмульсии или имеет одинаковую с ней электропроводность. В

контактную жидкость погружены электроды с запасом хода подвижной границы.

На электроды подают напряжение. Через некоторое время подвижная граница установит новый уровень в колене U-образной трубки противоположного знака заряда гранул эмульсии, как показано на рисунке 3. Следовательно, в нашем случае частицы эмульсии заряжены положительно, так как подвижная граница повышается в анодном пространстве.

Зная величину смещения уровня S за определенный промежуток времени t , можно экспериментально рассчитать скорость электрофореза: $V = S/t$, м/с. С другой стороны, скорость движения частиц дисперсной фазы в электрическом поле по выражению линейной скорости жидкости Гельмгольца – Смолуховского равна:

$$V = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon \xi H}{k \eta}, \quad (1)$$

где V – линейная скорость перемещения частиц, м/с; ε – относительная диэлектрическая проницаемость среды; ε_0 – относительная диэлектрическая проницаемость вакуума, равная $8.854 \cdot 10^{-12}$; H – напряженность электрического поля (градиент потенциала), В/м; ξ – электрокинетический потенциал, В; k – коэффициент, зависящий от формы частиц ($k = 2/3$ – для сферических частиц, $k = 1$ для цилиндрических); η – вязкость среды, Н·с/м².

Как видно из уравнения, скорость электрофореза тем больше, чем выше диэлектрическая проницаемость среды, напряженность электрического поля, величина ξ -потенциала (т.е. заряд частиц) и чем меньше вязкость среды, а также зависит от формы частиц.

Заключительное уравнение, позволяющее рассчитать величину дзэта-потенциала, имеет выражение:

$$\xi = \frac{k \eta V}{\varepsilon_0 \varepsilon H} \quad (2)$$

В результате экспериментов, в отличие от аналогичных, лишь качественно свидетельствующих об явлении электрофореза (электроосмоса), основанных на пропускании электрического тока между неподвижными электродами в ванне с эмульсией [9], по данной методике получаем потенциал заряженных гранул эмульсии, выраженный в вольтах и определенный с точностью до 0,01В менее чем за 15 минут.

В рамках эксперимента получены данные и сопоставлены показатели дзета-потенциала (ζ -потенциала) для следующих дисперсных систем эмульгированных вязущих и тяжелых нефтяных остатков: эмульсии дорожные по ГОСТ Р 52128-2003 – ЭБК-1, ЭБК-2, ЭБК-3; опытные углеводородные эмульсии, разработанные и приготовленные на основе ТНО – ТК-57/2, ПД-36 1/1, БН 50/3, М-100/1. Результаты сопоставительного анализа показаны в таблице 1.

Таблица 1. Величины ζ -потенциалов исследуемых образцов*

Наименование образца	Состав эмульсии, %			Условная вязкость, с	Остаток на сите №014, г	рН боковой жидкости	Дзета-потенциал ζ , мВ
	у.в.с.	к-та (HCL, 36%)	эм.				
ЭБК-1	55	0,25	0,4	15	0,3	1,97	67,11
ЭБК-2, 57	57	0,4	0,6	12	0,3	1,98	78,8
ЭБК-2, 55	55	0,3	0,5	10,3	0,08	2	77,9
ЭБК-3,57	57	0,54	1	11,2	0,2	2,01	79,4
ЭБК-3, 60	60	0,7	1	10,7	0,2	2,34	81
ТК-3, 57	57	1,2	2	7,2	0,12	2,2	115,1
ВККО, 60	60	0,7	1	12	0,1	2,29	79,51
ПД 36/1, 51	51	1,13	2	н.д.	0,06	2,14	166,32
ПД 36/1, 57	57	0,7	1,5	12	0,09	2,15	84,3
ПД 36/1, 60	60	0,7	1	11,8	0,14	2,29	82,9
ПД 36/1, 60	60	0,36	0,5	11,9	0,9	1,8	69,81
БН 50 (к4)	53	0,7	1,5	9	0,76	2,15	86,3
М-100, 50	50	0,35	0,5	4,75	0,02	2,13	71,2
М-100, 70	70	0,36	0,5	11,2	0,15	1,8	68,14

* ЭБК – эмульсия битумная катионная ГОСТ 52128-2003; ТК-3 – крекинг остаток термического крекинга; ВККО – крекинг остаток вакуумной концентрации крекинг остатка; ПД – асфальт пропановой деасфальтизации; БН – битум строительный нефтяной

Величина ζ -потенциала позволяет судить об устойчивости эмульсии и степени ее распада при контакте с субстратом, поскольку последнее зависит от его величины.

Как видно, полученные данные с одной стороны подтверждают распределение по качеству между собой эмульсий разных марок, с другой – служат инструментом для оптимизации состава исследованных образцов.

При широком рассмотрении данной методики можно рекомендовать в дальнейшем замену трудоемких, малоточных методов исследования битумных и углеводородных эмульсий из тяжелых нефтяных остатков на более точные (по ξ -потенциалу) и подготовить на базе статистического материала обобщенную классификацию эмульсий в соответствии с показателем силы двойного электрического слоя.

Выводы

1. Разработана и апробирована в экспериментальном режиме методика исследований электрокинетических свойств эмульсионных битумных вяжущих и тяжелых нефтяных остатков, предназначенных для дорожного строительства и обеспыливания грунтовых автомобильных дорог.

2. Получены данные по дзета-потенциалу исследованных образцов с целью классификации и сопоставления эмульгированных нефтяных продуктов (БНД, ТНО).

Список используемых источников

1 Карпенко Ф.В., Гуреев А.А. Битумные эмульсии. Основы физико-химической технологии производства и применения. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1998. 192 с.

2 Ребиндер П.А. Физико-химическая механика дисперсных структур// Физико-химическая механика дисперсных структур. М.: Наука, 1966. С. 3 - 16.

3 Будник В.А., Евдокимова Н.Д, Пушкарева Т.В. Способы модификации битума в воде и способы их совершенствования//

Нефтегазовое дело: электрон. журн. 2007.

www.ogbus.ru/authors/Budnik/Budnik_4.pdf.

4 Битумная эмульсия: пат. 2243245 РФ: МПК C08L95/00 2003124110/04/ Черкасова Е.В.[и др.]; заявл. 2003.07.31; опубл. 2004.12.27.

5 Баранов В.Я., Фролов В.И. Электрокинетические явления: учеб. пособие. М.: изд-во РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина, 2007. 23 с.

6 Клейтон В. Эмульсии, их теория и технические применения; пер. с англ. М.: изд-во иностр. лит., 1950. С. 603.

7 Никишина М.Ф., Назаров В.В., Челухина Г.А. Выбор оптимальных условий приготовления катионных эмульсий в машинах непрерывного действия. Исследование и применение дорожных эмульсий: Тр. /СоюздорНИИ. М., 1972. - Вып. 57. С. 25-37.

8 Технические указания по приготовлению и применению дорожных эмульсий. ВСН 115-75. М.: Транспорт, 1976. 80 с.

9 Алферов В. И. Дорожные материалы на основе битумных эмульсий. Воронеж: ВГАСУ, 2003. 152 с.

10 Broughton, G., and L. Squires, J. Phys. Chem., 42, 253 (1938).

11 Traxler, R.N., Ind. Eng. Chem., 28, 1011 (1936).

References

1 Karpenko F.V., Gureev A.A. Bitumnie emulsii. Osnovi fiziko-himicheskoy tehnologii proizvodstva I primeneniya M.: CNIITeneftexim, 1998. 192 p. [in Russian].

2 Rebinder P.A. Fiziko-himicheskaya mehanika dispersnih struktur // Fiziko-himicheskaya mehanika dispersnih struktur. M.: Nauka, 1966. pp. 3-16. [in Russian].

3 Budnik V.A. Evdokimova N.D., Pushkareva T.V. Sposobi modifikacii bituma v vode I sposobi ih soveshenstvivanja// Neftegazovoe delo. 2007. www.ogbus.ru/authors/Budnik/Budnik_4.pdf. [in Russian].

4 Bitumnaya emulsya. Patent RF № 2243245 от 27.12.2004. [in Russian].

- 5 Baranov V.A., V.I. Frolov Elektrokineticheskie yavleniya. M.: Uchebnoe posobie, 2007. 23 p. [in Russian].
- 6 Kleiton V. Emulsii, ih teoriya I tehicheskoe pimenenie, per. s angl., M., 1950, c. 603 [in Russian].
- 7 Nikishina N.F., Nazarov V.V., Cheluhina G.A. Vibor optimalnih usloviy prigotovleniya kationnih emulsif v mahnah nepririvnogo deistvia.- Issledovanie I pimenenie dorozih emulsiy: tr. /SousDorNII. M., 1972-Vip. 57.- pp. 25-37 [in Russian].
- 8 Tehnichskie ukazania po prigotovleniu I primeneniю dorozih emulsif VSN 115-75.M.: Transport, 1976.80 p. [in Russian].
- 9 Alferov V.I. Doroznie materialy na osnove bitumnih emulsii. Voronez: VGASU, 2003. p. 152 [in Russian].
- 10 Broughton, G., and L. Squires, J. Phys. Chem., 42, 253 (1938). [in English].
- 11 Traxler, R. N., Ind. Eng. Chem., 28, 1011 (1936). [in English].

Сведения об авторах

About the authors

Кошкарлов В.Е., аспирант кафедры «Технология нефти и газа» ФГБОУ ВПО УГНТУ, г. Уфа, Российская Федерация

V.E. Koshkarov, Postgraduate Student of the Chair of "Oil and Gas Technology" FSBEI HPE USPTU, Ufa, the Russian Federation

e-mail: sntp_nauka@list.ru

Ахметов А.Ф., д-р техн. наук, проф., заведующий кафедрой «Технология нефти и газа» ФГБОУ ВПО УГНТУ, Уфа, Российская Федерация

A.F. Akhmetov, Doctor of Engineering Sciences, Professor, Head of the Chair "Oil and Gas Technology" FSBEI HPE USPTU, Ufa, the Russian Federation