

322.24(05)
С 95

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО
СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ Р С Ф С Р
УФИМСКИЙ НЕФТЯНОЙ ИНСТИТУТ

А.М. СЫРКИН

ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ
В НЕФТЕПРОМЫСЛОВОМ ДЕЛЕ
Учебное пособие

Уфа 1990

УДК 541.18(075) + 622.276

Дисперсные системы в нефтепромышленном деле: Учеб. пособие /
А.М.Сыркин; Уфим. нефт. ин-т, 1990. - 92с. - ISBN 5-230-18971-1

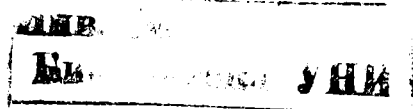
Изложены классификация, методы получения и свойства
коллоидных растворов, суспензий, эмульсий, пен, растворов
ПАВ и высокомолекулярных соединений. Показана роль дисперс-
ных систем в нефтегазодобыче.

Учебное пособие предназначено для студентов нефтяных
вузов и факультетов, а также может быть использовано инже-
нерно-техническими и научными работниками нефтяной и газо-
вой промышленности.

Табл. 4. Ил. 41. Библиогр.: 10 назв.

Печатается по решению Редакционно-издательского
совета Уфимского нефтяного института.

Рецензенты: кафедра общей химии Азербайджанского
института нефти и химии им. М. Азиз-
бекова (зав.кафедрой проф. Э.М.Новоум-
заде);
профессор В.С.Хаин (Ухтинский индустриаль-
ный институт)



© Уфимский нефтяной институт, 1990

ISBN 5-230-18971-1

I. КЛАССИФИКАЦИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Д и с п е р с н ы м и 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 д и с п е р с н о й ф а з о й, а окружающую среду, в которой эта фаза распределена, – д и с п е р с и о н н о й с р е д о й. Так, например, глинистые буровые растворы представляют собой дисперсную систему, которая состоит из взвешенных мелких частиц глины – дисперсной фазы и воды – дисперсной среды. К дисперсным системам относятся также пористые тела (горные породы, грунты, бетоны, цементный камень), состоящие из твердой дисперсионной среды и газообразной дисперсной фазы, распределенной в порах и капиллярах.

Для количественной характеристики раздробленности частиц дисперсной фазы пользуются понятием с т е п е н и д и с п е р с н о с т и. Степень дисперсности – это величина, обратная поперечному размеру дисперсной частицы: $D = 1/a \text{ м}^{-1}$. Отсюда следует, что чем меньше размер частиц дисперсной фазы, тем больше степень дисперсности и наоборот.

Величиной D пользуются для определения степени дисперсности так называемых м о н о д и с п е р с н ы х систем, в которых все частицы дисперсной фазы имеют одинаковые размеры. Для этих систем, в особенности для п о л и д и с п е р с н ы х систем, в которых частицы дисперсной фазы имеют неодинаковый размер, поэтому определить их трудно, используют и другую характеристику степени дисперсности – так называемую у д е л ь н у ю п о в е р х н о с т ь. Удельная поверхность представляет собой отношение суммарной поверхности частиц дисперсной фазы к ее объему, т.е. $S_{\text{уд.}} = S/V$. 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. I показано изменение степени дисперсности и удельной поверхности 1 см^3 вещества при дроблении его на кубики меньшего размера.

Таблица I

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
I	I	I	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 800-900 $\text{м}^2/\text{г}$, а тампонажных цементных растворов 250-10000 $\text{см}^2/\text{г}$.

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) грубо дисперсные системы (суспензии, эмульсии, порошки) имеют размер частиц дисперсной фазы $a > 10^{-7}$, $D < 10^7 \text{ м}$;
- 2) коллоидно-дисперсные системы (часто называют коллоидными растворами) имеют размер частиц $a = 10^{-7} - 10^{-9} \text{ м}$, $D = 10^7 - 10^9 \text{ м}^{-1}$;

3) молекулярно- и ионодисперсные системы (обычно называют истинными или молекулярными растворами) имеют размер частиц $\alpha < 10^{-9} \text{ м}$, $D > 10^9 \text{ м}^{-1}$.

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 суспензий - до в.

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. 2.

В зависимости от формы частиц дисперсной фазы различают раздробленные (корпускулярнодисперсные), 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* - растворенный): дисперсные системы с газообразной дисперсной средой называют аэрозолями; с жидкой дисперсной средой - лиозолями, с твердой дисперсной средой - солизолями.

Таблица 2

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

Дисперсная фаза	Дисперсная среда	Условное обозначен. системы	Название 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 уваличения нефтеотдачи, мыльные
	Твердое тело	г/т	Пористые тела: пенопласты, горные породы, пемза, ряд конобменных 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 те.	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 г и д р о з о л и (например, глинистые буровые водные растворы) и о р г а н о - з о л и (например, нефть).

По интенсивности взаимодействия частиц между фазами на их

поверхности раздела золи с жидкой дисперсной средой подразделяют на лиофильные и лиофобные.

Л и о ф о б н ы м и называют золи, в которых взаимодействие между частицами дисперсной фазы и среды практически полностью отсутствует, среда плохо смачивает дисперсную фазу (например, расплавленные металлы в воде, глина в углеводородах). Если дисперсной средой является вода, то золи называются **г и д р о ф о б н ы м и**, а если дисперсная среда - органическая жидкость, золи называют **о л е о ф о б н ы м и**.

Л и о ф и л ь н ы е 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. Каргина 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 свобододисперсные и связнодисперсные. В **с в о б о д н о д и с п е р с н ы х** 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 **с в я з н о д и с п е р с н ы х** 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 **г е т е р о г е н н ы е** системы, образованные из лиофобных зольей, называют **г е л я м и**. К таким системам относят также концентрированные эмульсии, пасты, пены. Сходные структуры, образованные набуханием высокомолекулярных веществ, называют **с т у д н я м и**.

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.

2. 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 степе-

ни 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.

2.1. 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 цемента, 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 диоксида 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, тампонажного 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 методом 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.

2.2. Методы конденсации

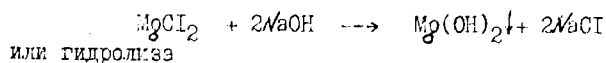
В их основе лежат химические и физические процессы, ведущие к образованию твердой фазы в гомогенных растворах путем перевода растворенных веществ в нерастворимое состояние. При этом необходимо создать такие условия, чтобы в процессе образования твердой фазы не было возможности выпадения осадка. Для этого необходимо задержать рост образующихся частичек дисперсной фазы на нужном пределе, чтобы они не переросли размеры, свойственные микро- или ультрамикронеоднородным 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),

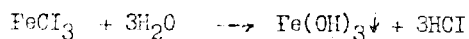
из которого и происходит образование частичек вещества дисперсной фазы.

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

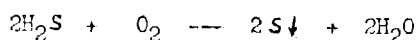


или гидролиза



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 ограничено 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 пересыщение 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. I 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.

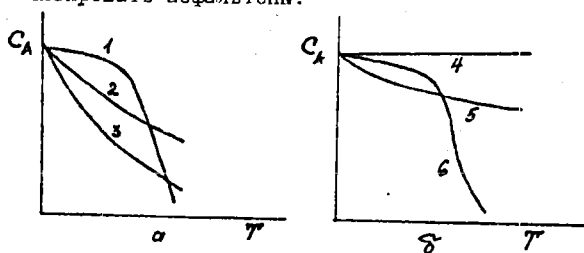


Рис. I. Влияние температуры на ассоциацию молекул в нефти и нефтепродуктах (C_A - доля ассоциированных молекул):

- а - молекулы углеводородов; б - молекулы неуглеводородных компонентов; в - твердые парафины;
- 2 - высокомолекулярные углеводороды;
- 3 - низкомолекулярные углеводороды;
- 4 - углеродистые частицы (карбены, карбонды);
- 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 спиртовый 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.

3. ДИСПЕРСИОННЫЙ АНАЛИЗ

3.1. 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 ситовый 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.

3.1.1. 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 волны 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 малыми 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.2). Этот эффект был впервые исследован Д.Тиндалем и назван его именем. Им пользуются для отличия коллоидных растворов от истинных.

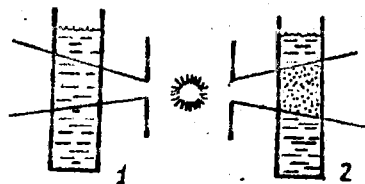


Рис. 2. Рассеивание света истинным раствором (1) и коллоидным раствором (2)

Интенсивность рассеянного света определяется уравнением

Дж. Рэлея

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

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.

3.1.2. 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^2 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

$$D = \frac{RT}{N_A} \cdot \frac{1}{6\pi\eta r}, \quad (2)$$

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

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

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

3.2. 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 золей, но для них он записывается через частичную концентрацию γ (число частиц в единице объема, $\gamma = c \cdot N_A$):

$$P_{\text{осм}} = \frac{\gamma}{N_A} RT. \quad (3)$$

Число частиц в единице объема при данной массовой концентрации вещества прямо пропорционально степени дисперсности и обратно пропорционально кубу линейных размеров частиц. Поэтому осмотическое давление различных золей обратно пропорционально массам частиц золей или их радиусам в третьей

степени. Такая зависимость используется для определения размеров частиц и исследования их агрегирования в дисперсных системах.

3.3. 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 **с е д и м е н т а ц и е й**. Скорость седиментации описывается уравнением

$$v = \frac{2}{9} \cdot \frac{r^2 (\rho - \rho_0) \cdot g}{\eta}, \quad (4)$$

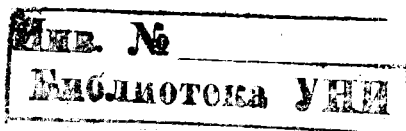
где r — радиус частиц; ρ и ρ_0 — плотности вещества частиц дисперсной фазы и дисперсионной среды; η — вязкость среды; g — ускорение силы тяжести.

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

Относительно размера частиц уравнение приобретает вид

$$r = \sqrt{\frac{9\eta v}{2g(\rho - \rho_0)}}. \quad (5)$$

Если в системе силы тяжести уравновешены силами диффузии, наступает так называемое **с е д и м е н т а ц и о н н о е р а в н о в е с и е**, которое характеризуется равенством скоростей седиментации и диффузии (рис. 3). При этом устанавливается определенное распределение частиц по высоте и объему. Способность дисперсных систем сохранять такое состояние во времени называется **с е д и м е н т а ц и о н н о й** или **к и н е т и ч е с к о й** **у с т о й ч и в о с т ь ю**. 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

$$\ln \frac{C_1}{C_2} = \frac{mg(h_2 - h_1) N_A (\rho - \rho_0)}{RT \rho} \quad (6)$$

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 Авагадро, 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 (4), 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

$$S_{уд} = \frac{3}{r \rho} \quad (7)$$

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

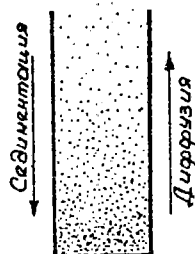


Рис. 3. Седиментационное равновесие

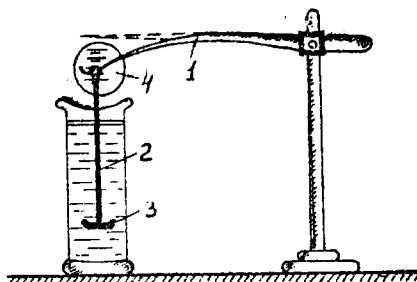


Рис. 4. Седиментометр Фигуровского

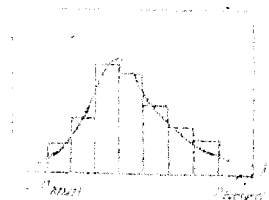
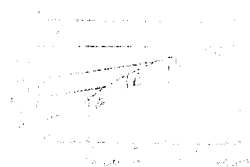
На рис. 4 показана схема седиментометра Фигуровского. В этом приборе к упругому стеклянному или кварцевому стержню 1 на стеклянной нити 2 подвешивается чашечка 3, на которой по мере оседания накапливается осадок суспензии. Изменение прогиба стержня, а следовательно, и массы вещества на чашечке фиксируется 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. 5). Зная высоту столба суспензии в цилиндре (H), общую массу дисперсной фазы, массу осевшей фракции (m) и время ее осаждения, можно определить скорость ее осаждения по формуле

$$v = \frac{m}{Q/H \cdot \tau}, \quad (8)$$

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

Затем по формуле (5) 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. 6. На оси абсцисс откладывают значения радиусов частиц, а на оси ординат — отношение приращения массовых долей к разности радиусов частиц соседних фракций $\Delta x / \Delta r_i$.



СЛУЖБА ЗАШТИТЕ
ОБРАЗОВАЊА

[illegible][illegible]

Таблица 5

RECEIVED: 1967-01-11

1. $\frac{1}{2} \times 10^{-2}$
 2. 1.5×10^{-2}
 3. 1.5×10^{-2}
 4. 1.5×10^{-2}
 5. 1.5×10^{-2}
 6. 1.5×10^{-2}
 7. 1.5×10^{-2}
 8. 1.5×10^{-2}
 9. 1.5×10^{-2}
 10. 1.5×10^{-2}

1. The first step in the process of the development of a new product is the identification of a market need. This is done by conducting market research and analyzing the needs of potential customers. The next step is to develop a concept for the product, which involves creating a detailed description of the product's features and benefits. This is followed by the development of a prototype, which is a physical model of the product that can be used to test its functionality and appearance. The final step is the production of the product, which involves manufacturing the product in large quantities and distributing it to the market.

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 залегают нефть, осветлению воды в водоемах и т.д.

Закономерности седиментации лежат в основе разделения фаз отстаиванием, центрифугированием.

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

4. УЛЬТРАМИКРОГЕТЕРОГЕННЫЕ СИСТЕМЫ (КОЛЛОИДНЫЕ РАСТВОРЫ)

4.1. Строение коллоидных частиц

Липофобный коллоидный раствор состоит из двух частей: мицелл и интермицеллярной жидкости. М и ц е л л ы - это отдельные коллоидные частицы, которые в совокупности составляют дисперсную фазу золя. И н т е р м и ц е л л я р н а я ж и д к о с т ь - 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 Пекова-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 п о т е н ц и а л о п р е д е л я ю щ и м и, так как они сообщают ядру определенный электрический заряд. Величина и знак заряда зависят от

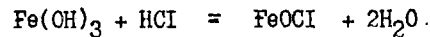
природы частиц ядра и от условий получения золей. Оставшиеся в растворе в эквивалентном количестве противоположно заряженные ионы называются *противоионами*. Потенциалопределяющие ионы прочно фиксированы на поверхности твердого ядра, состояние же противоионов в жидкой дисперсной фазе определяется двумя 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 гидроксидов 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 $m\text{Fe}(\text{OH})_3$ избирательно адсорбирует на своей поверхности n потенциалообразующих ионов FeO^+ , которые присутствуют в дисперсионной среде в результате диссоциации FeOCl по уравнению $\text{FeOCl} \rightleftharpoons \text{FeO}^+ + \text{Cl}^-$. 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:

мицелла

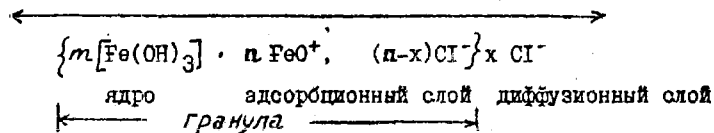


Схема строения такой мицеллы представлена на рис. 7а.

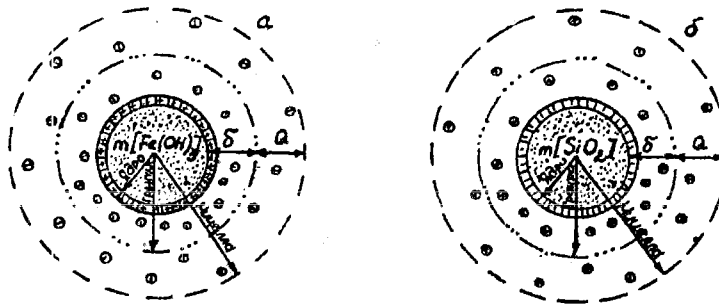


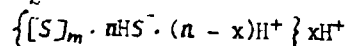
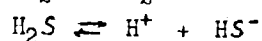
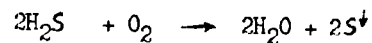
Рис. 7. Схема строения мицеллы:

а - гидроксида железа (III); б - диоксида кремния

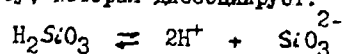
Следует учесть, что форма коллоидных частиц может быть самой разнообразной. Некоторые из них, в частности, частицы $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ имеют пластинчатую форму.

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:

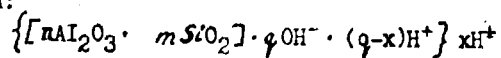


Другим примером золя с отрицательно заряженными гранулами является гидрозоль диоксида кремния (рис. 7б). Причем в этом случае заряд гранулы возникает не за счет адсорбции ионов извне, как у золь $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и серы, а за счет электролитической диссоциации поверхностного слоя самого ядра. 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:



4.2. Электрокинетические явления

Из строения мицеллы (рис. 7) 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. 8).

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 (ψ).

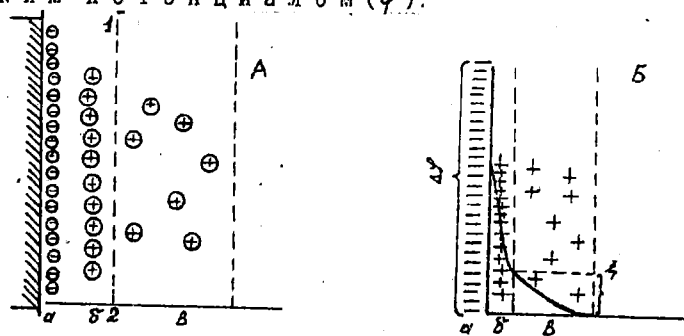


Рис. 8. Схема строения двойного электрического слоя (А) и изменения величин ψ и ζ - потенциалов (Б): а - потенциалопределяющие ионы; б - адсорбционный слой противоионов; в - диффузный слой

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 (ζ).

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

Как видно из рис. 8, 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 и з о э л е к т р и ч е с к и м.

Толщина адсорбционного и диффузионного слоев и, следова-

тельно, 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 дисперсионной 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 ζ -потенциала до нулевого значения, соответствующего изoeлектрическому состоянию системы.

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

На величину ζ -потенциала сильно влияет pH дисперсионной 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 дисперсионных систем толщина диффузного слоя увеличивается за счет перехода части противоионов из адсорбционного слоя, одновременно происходит десорбция потенциалобразующих 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.9).

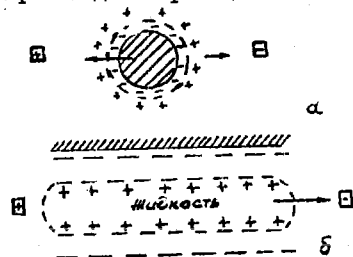


Рис. 9. Схема движения твердых частиц при электрофорезе (а) и жидкости при электроосмосе (б)

Явление движения частиц дисперсной фазы (коллоидных и грубодисперсных) под действием электрического поля называется **э л е к т р о ф о р е з о м**. Движение жидкости дисперсной среды через пористое твердое тело при наложении внешней разности потенциалов получило название **э л е к т р о о с м о с а**. 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. 10). При пропускании постоянного тока отрицательно заряженные частицы глины двигались к аноду, что внешне выражалось в появлении муты в анодной трубке (электрофорез), а некомпенсированные ионы диффузной части и молекулы воды — к катоду (электроосмос). При этом уровень воды в катодной трубке повышался, в анодной — понижался.

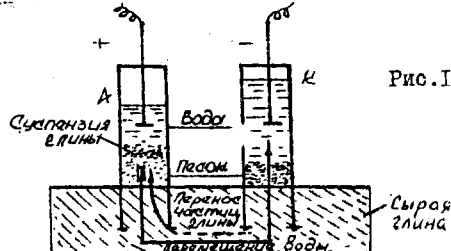


Рис.10. Схема опыта Рейсса

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 крупинок 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. II, 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. II, б).

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

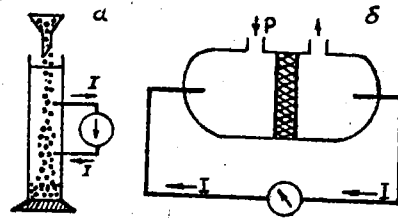


Рис. II. Схема возникновения токов и потенциалов течения (а) и седиментации (б)

Перечисленные явления относительного перемещения твердой и жидкой фаз, приводящие к возникновению электрического поля, называют электростатическими. 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

$$\xi = \frac{4\pi\eta\ell}{\epsilon E} \quad (9)$$

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

$$E_{\Phi} = \frac{p \epsilon \xi}{4 \pi k \eta} \quad (10)$$

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 Гельмгольца-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 аттессонных оредах. 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 - вмещающих 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.

4.3. Устойчивость дисперсных систем

Гетерогенные дисперсные системы и особенно коллоидные рас-

творны в отличие от истинных растворов вследствие их большой удальной 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.

К и н е т и ч е с к а я у с т о й ч и в о с т ь
обусловлена способностью дисперсных частиц удерживаться во взвешенном состоянии под влиянием броуновского движения.

А г р е г а т и в н а я у с т о й ч и в о с т ь 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 сдвигу 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, выполняют роль стабилизаторов. Эти ориентированные адсорбционно-сольватные слои не разрушаются при сближении частиц. Так, создание на поверхности глинистых частиц защитного слоя из карбоксиметилцеллюлозы является надежным фактором устойчивости промывочной буровой жидкости. Образование таких адсорбционных защитных слоев П.А.Резиндер назвал **с т р у к т у р н о - м е х а н и ч е с к и м ф а к т о р о м** 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 **к о а г у л я - ц и и**) или слипания жидких частиц в случае эмульсий (явление **к о а л е с ц е н ц и и**).

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.

4.3.1. 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 **к о а г у л я н т о м**, а ион, вызывающий этот процесс, – **к о а г у л я т о р о м**. 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 золь 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 1 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. 12.

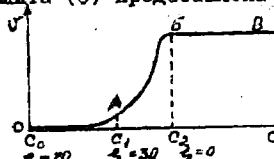


Рис. 12. Зависимость скорости коагуляции от концентрации электролита

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 скорости 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 слипанию 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 Шульце-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. 13). Это влечет за собой понижение сил электростатического отталкивания и расклинивающего действия гидратных (сольватных) оболочек диффузных ионов, разводящих коллоидные частицы.

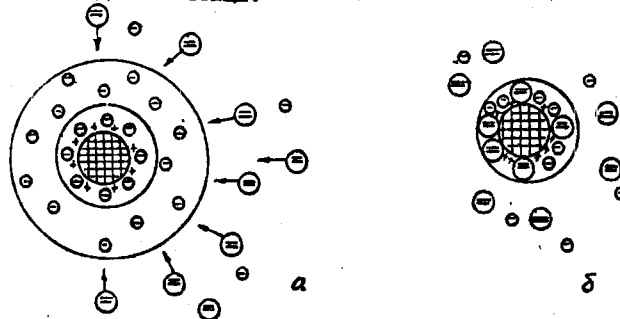


Рис. 13. Снятие заряда с коллоидной частицы при добавлении электролита с двухзарядными анионами:
а - до начала коагуляции гранула заряжена положительно;
б - гранула стала электронейтральной

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

$$\gamma_k = B / z^6, \quad (11)$$

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

Из уравнения (11) следует, что значения порогов коагуляции для одно-, двух- и трех-зарядных ионов относятся, как

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

Эти соотношения в действительности меньше, что связано с

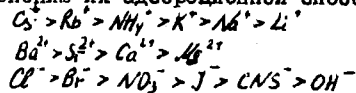
влиянием на коагуляцию ряда факторов, входящих в константу В. Порог коагуляции для однозарядных ионов составляет 25-150, двухзарядных 0,5-2, трехзарядных 0,01-0,1 ммоль/л.

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 электро нейтральности и заряженности частиц называют чередованием зон коагуляции или я в л е н и е м н е п р а в и л ь н ы х р я д о в (рис. I4).



Рис. I4. Неправильные ряды при коагуляции

Зоны устойчивости соответствуют очень низким и достаточно высоким концентрациям электролита. После I-й и 2-й зон устойчивости следуют зоны коагуляции. Знак заряда коллоидных частиц при переходе системы из I-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 *а н т а г о н и з м а и с н о в*. 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 *с и н е р г и з м о м* 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 золь 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 находящиеся в них частицы 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 (понижателя 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 растёт 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 зольм 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.

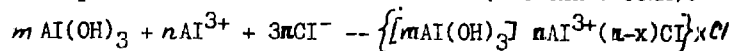
При коагуляции вместе с уменьшением числа частиц и их укрупнением происходит изменение свойств растворов; понижается скорость диффузии и фильтрации частиц, увеличивается скорость седиментации, изменяется вязкость, плотность системы. Все это следует учитывать при практическом использовании коллоидных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

4.3.2. Пептизация

Пептизация 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 молекуляр-

ной 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 слой. 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 микротрещины 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 о с а д к а В.Оствальда и Л.Буцзата). Это объясняется следующим. Для пептизации осадка необходимо лишь незначительное количество пептизатора. Вначале процесс 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 (гидритные) оболочки или двойной электрический слой, т.е. осадки, имеющие рыхлую коагуляционную структуру (см. с. 77). Если коллоидные частицы соединяются непосредственно поверхностями, то коагуляция будет необратимой, и полученный осадок практически не поддается пептизации.

Лучше всего пептизируются свежесоздавшиеся осадки. В старых осадках наблюдаются процессы кристаллизации и уплотнения частиц, владение 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.

5. 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 (частицы глины в воде), эмульсии (нефть и вода), пены (газы в воде), взбуренную породу (газ в порах твердого вещества).

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

5.1. Суспензии

Суспензиями или взвесьями 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 золь, 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. 15).

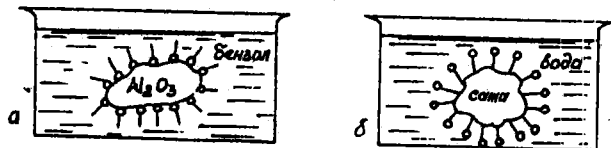


Рис. 15. Схема стабилизации суспензий молекулами ПАВ: а - в углеводородной среде; б - в воде

Стабилизацию суспензий можно осуществить и с помощью добавок ВМС. Механизм их стабилизирующего действия аналогичен механизму защиты лиофильных золей. (см. с. 73)

По концентрации суспензии могут быть разбавленными или концентрированными, которые называются п а с т а м и.

5.2. Эмульсии

Э м у л ь с и я м и 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 м а с л о м.

В зависимости от полярности дисперсной фазы и дисперсионной среды эмульсии подразделяют на два типа. Если дисперсная фаза представлена неполярной жидкостью, то такие эмульсии называются э м у л ь с и я м и п е р в о г о т и п а, п р я м ы м и и л и м а с л о в в о д е (М/В). Если, наоборот, дисперсная фаза - полярная жидкость, то такие эмульсии называются э м у л ь с и я м и в т о р о г о т и п а, о б р а т н ы м и и л и в о д а в м а с л е (В/М) (рис. 16).

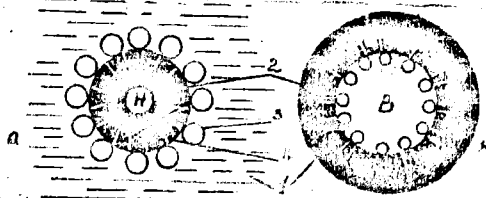


Рис. 16. Эмульсии прямого типа (а) и обратного типа (б):

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 капелек 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 (магниево-, кальциево-, алюминиевые) и ВМС (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.16).

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 *о б р а щ е н и е м ф а з*. 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 смачивающиеся дисперсионной средой. В этом случае большая часть твердых частиц будет находиться с внешней стороны капелек, образуя ме-

ханически 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. 17).

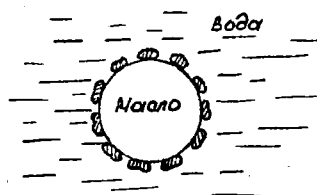


Рис. 17. Схема расположения частиц гидрофильного порошка на поверхности капельки эмульсии м/в

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 нефтеемульсионными растворами. В качестве эмульгаторов в этом случае служат глинистые частицы, крахмал, эфиры целлюлозы, неионогенные ПАВ. Применяют и обратные 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 - **н е ф - т я н а я э м у л с и я**. 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 подвергают разрушению, лишая их устойчивости. Процесс разрушения эмульсий называется д е з э м у л ь г и р о в а н и е м или д е з э м у л ь с а ц и е й. Дезэмульсация 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 дезэмульсации заключается в том, чтобы разрушить эти пленки. Это достигается следующими способами:

1) повышением температуры, ведущим к десорбции молекул эмульгатора;

2) введением в систему дезэмульгаторов — 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 дезэмульгаторов 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 низкой устойчивостью.

5.3. 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 сотобразную структуру. Жидкие пленки, разделяющие пузырьки газа, образуют в совокупности пленочный каркас, являющийся основой пены. По своему строению пены подобны высококонцентрированным эмульсиям (рис. 18).

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. 19).

Вследствие большой разницы в плотностях газовой и жидких фаз газовые эмульсии обладают очень малой седиментационной устойчивостью. Результатом седиментации является разрушение га-

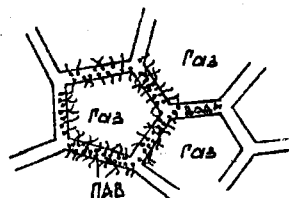


Рис. 18. Структура пены

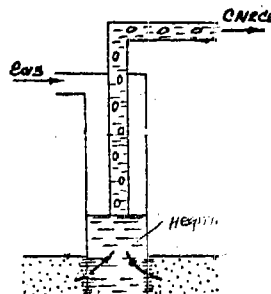


Рис. 19. Схема образования газовой эмульсии при подъеме нефти на поверхность

зовой эмульсии. При всплывании пузырьки освобождаются от непрочной 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.

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. 20. При появлении пузырька газа в жидкости он сразу покрывается межмолекулярным слоем пенообразователя. Всплывая, пузырек достигает поверхности жидкости, давит на нее и растягивает. 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.

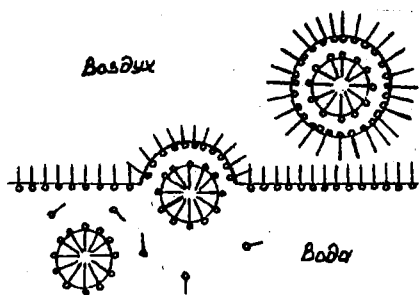


Рис. 20. Механизм образования пены

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 флоатируются 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, связан-

ные 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). Преимущество 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 горящих 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 границ раздела фаз, разрушая тем самым структурированную пленку, вследствие чего существование пены становится невозможным. Такие вещества называют п е н о г а с и т е л я м и. 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. Разрушение пены под действием вакуума основано на перепаде давления между пониженным внешним давлением и давлением внутри пузырька.

6. РАСТВОРЫ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

6.1. 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 — м и ц е л л ы, состоящие из десятков и сотен молекул. В результате система становится ультрамикронеоднородной. Размер мицелл находится в пределах 10-100 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 — м и ц е л л о о б р а з у ю щ и х или к о л л о и д н ы х ПАВ. Концентрация, при которой в растворе коллоидных ПАВ появляются мицеллы, называется к р и т и ч е с к о й к о н ц е н т р а ц и е й м и ц е л л о о б р а з о в а н и я (ККМ). Она не велика и изменяется в пределах 10^{-5} — 10^{-3} моль/л. Растворы коллоидных ПАВ при концентрациях, больших, чем ККМ, называют м и ц е л л я р н ы м и.

Появление в растворе коллоидных ПАВ мицелл при изменении концентрации раствора приводит к резкому изменению свойств его физико-химических свойств от концентрации (рис.21).

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.

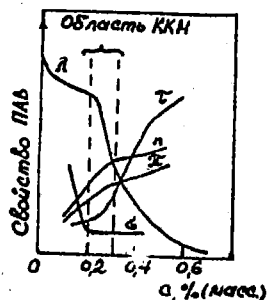


Рис. 21. Зависимость свойств растворов коллоидных ПАВ от концентрации: σ — поверхностное натяжение; λ — электропроводность; π — осмотическое давление; τ — мутность; n — показатель преломления

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:

Молекулярный раствор $\frac{C}{T}$ мицеллярный раствор

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.

6.2. 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 дифильной 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. 22б). 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 неионоген-

ных - возрастает.

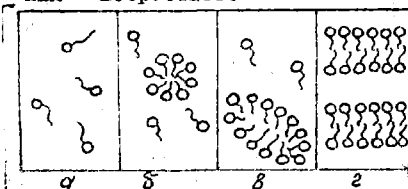


Рис. 22. Схема образования мицелл в растворах коллоидных ПАВ: а - молекулярный разбавленный раствор ПАВ; б - раствор ПАВ со сферическими мицеллами; в - раствор ПАВ с пластинчатыми мицеллами; г - концентрированный мицеллярный раствор ПАВ.

В водных растворах ионотенных ПАВ частичная диссоциация ионотенных групп приводит к образованию вокруг сферической мицеллы двойного электрического слоя (рис. 23). 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. 22, в, г).

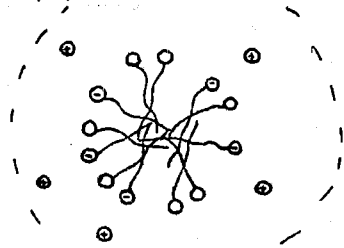


Рис. 23. Строение мицеллы анионотенного ПАВ

Дальнейшее увеличение концентрации приводит к соединению пластинчатых мицелл друг о другом и образованию отструктурированного геля (см. с 77). В таком виде гель утрачивает свою прозрачность и приобретает высокие значения отструктурно-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 маслорастворимых 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, связывающей 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, гидрофильные группы которых обращены к соответствующему растворителю, а гидрофобные соединяются друг с другом, образуя ядро мицеллы.

Поскольку гидрофильные группы мицелл взаимодействуют с дисперсионной средой, мицеллярные растворы характеризуют как гидрофильные дисперсионные 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.

6.3. Солюбилизация в растворах ПАВ

Важнейшим свойством растворов коллоидных ПАВ является способность к эмульгации — 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. 24) или между слоями молекул ПАВ в пластинчатой мицелле. При этом размер мицелл увеличивается (рис. 25).

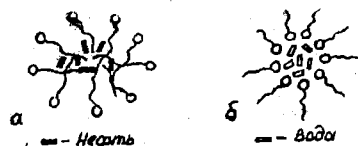


Рис. 24. Солюбилизация нефти (а) и воды (б) в мицеллах ПАВ

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.

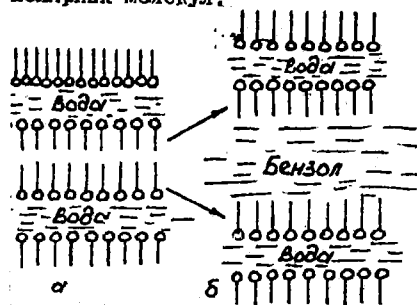


Рис. 25. Солюбилизация бензола в пластинчатой мицелле:
а - мицеллярный раствор до солюбилизации;
б - мицеллярный раствор после солюбилизации

Мицеллы могут связывать значительные количества (до 95%) воды или углеводородов. Количество солюбилизованного вещества возрастает с увеличением молекулярной массы ПАВ и концентрации раствора и, наоборот, понижается с повышением молекулярной массы растворимого углеводорода. В результате солюбилизации получаются устойчивые дисперсные системы, подобные ультрамикрогетерогенным 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. 26).

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.

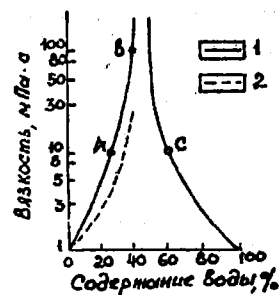


Рис. 26. Зависимость вязкости мицеллярного раствора от содержания воды:
А, В - растворы с нефтяной фазой;
С - раствор с водной фазой;
1 - раствор, приготовленный на пресной воде;
2 - раствор, приготовленный на воде, содержащей соль

6.4. 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. 27). 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 сольбили-

зацией. Это подтверждается тем, что моющее действие ПАВ проявляется лишь при концентрациях, превышающих КМ.

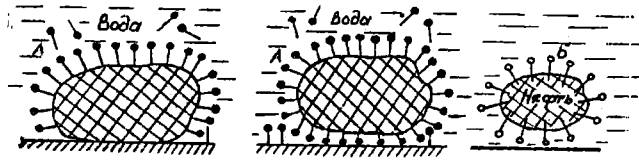


Рис. 27. Схема моющего действия:

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 вытеснить до 50-60% нефти, оставшейся в пласте после обычного его заводнения.

7. РАСТВОРЫ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ (МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОЛЛОИДЫ)

7.1. 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. **Н а б у х а н и е** - самопроизвольный процесс поглощения растворителя высокомолекулярным веществом, сопровождающийся уве-

личением 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 ЕМС 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 ЕМС 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 и 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 втягивается 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. 28.

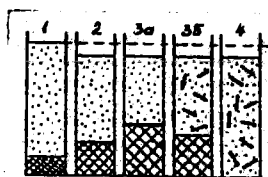


Рис. 28. Схема процесса растворения высокомолекулярного вещества: 1 — система полимер + растворитель до набухания; 2 — первая стадия набухания; 3а — вторая стадия; 3б — вторая стадия набухания с частичным растворением полимера; 4 — раствор полимера.

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. 78). 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 соль-

ватации 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 степень набухания. Степень набухания определяется массой жидкости, поглощенной к определенному моменту времени единицей массы полимера:

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0}, \quad (I2)$$

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:

$$\alpha' = \frac{V - V_0}{V_0}, \quad (I3)$$

где V_0 и V — объем полимера до и после набухания.

Определяя степень набухания через определенные промежутки времени, получают кривые (рис. 29), на основе которых можно рассчитать скорость набухания.

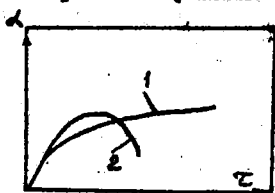


Рис. 29. Кинетические кривые ограниченного (1) и неограниченного (2) набухания

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_I 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 раство-

рительных, 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, на более легко набухают и растворяются полимеры в высокоэластичном 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 и 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 набухающего вещества. Оно аналогично осмотическому давлению растворителя, возникающему при диффузии его молекул внутрь полимера. С повышением концентрации набухающего вещества в студне давление набухания увеличивается. Эта зависимость количественно выражается эмпирическим уравнением

$$P = kC^n \quad \text{или} \quad l_{\text{дп}} = l_{\text{пк}} + n l_{\text{пс}}, \quad (14)$$

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.

7.2. 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 полупроницаемые 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.

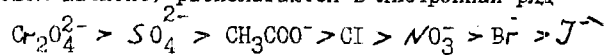
В концентрированных растворах ВМС в результате увеличения вероятности столкновений макромолекул они могут образовывать друг с другом достаточно большие ассоциаты (р о и). Ассоциаты в отличие от мицелл существуют не постоянно. Они распадаются и вновь возникают в других точках системы. Ассоциаты представляют собой прообразы пучков и пачек макромолекул. С увеличением концентрации растворов ВМС и с понижением температуры размер и длительность существования ассоциатов макромолекул настолько увеличивается, 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 коагуля-

цией зелей. 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 эмульсий. 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.

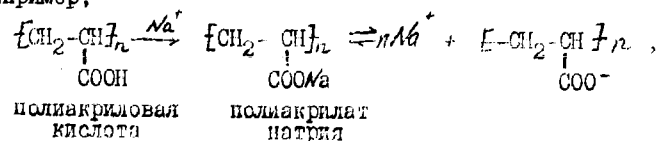
Высаливание растворов высокомолекулярного вещества часто происходит в форме застудневания. При этом осадок не образуется, а вся система, утрачивая текучесть, постепенно переходит в студнеобразное состояние (см. с. 78). Наличие в растворах высокомолекулярных веществ больших гибких макромолекул влияет 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 зелей 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 ее изменения при различных условиях определяются гиб-

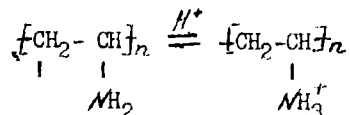
костью макромолекул и их способностью менять свою форму.

7.3. Высокомолекулярные электролиты

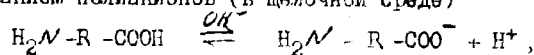
Многие природные и синтетические полимеры содержат функциональные группы, которые в растворах способны диссоциировать. Такие полимеры называют полиэлектролитами. По природе содержащихся в них ионогенных групп и по характеру их диссоциации полиэлектролиты делятся на полимерные кислоты (например, содержащие $-\text{COOH}$ или $-\text{OSO}_3\text{H}$ - группы крахмал, полиакриловая кислота, сульфитспиртовая барда), полимерные основания (например, содержащие основную группу $-\text{NH}_2$ 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,



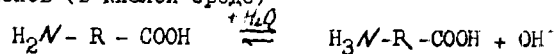
либо поликатион, например, в случае аминогруппы, присоединивший ион водорода



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 и з о э л е к т р и ч е с к о й т о ч к о й, а состояние полиамфолита, при котором положительные заряды ионизированных основных групп компенсируются отрицательными зарядами кислотных групп, называется и з о э л е к т р и ч е с к и м с о с т о я н и е м. 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. 30).

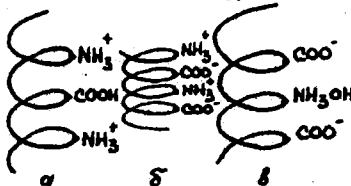


Рис. 30. Форма макромолекулы белка в кислой среде (а), в изоэлектрической точке (б) и в щелочной среде (в)

На форму макромолекул действует не только изменение pH среды, но и введение нейтрального электролита (NaCl , CaCl_2 , MgSO_4 и др.). При небольших концентрациях электролиты уменьшают степень диссоциации ионизированных 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 повлиять на ионизацию других электролитов, то увеличение концентрации самого полиэлектролита в растворе будет действовать так же, как добавление в систему обычных электролитов.

Поскольку pH среды и введение электролитов оказывают влияние на форму макромолекул полиэлектролитов, следовательно, они влияют и на такие свойства растворов, как вязкость,

физическое деление и отсюда, наоборот (см. 31).

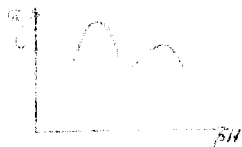


Рис. 31. Зависимость
вязкости растворов коли-
лоидов от pH

При добавлении в раствор избытка "кислоты" или щелочи глубина диффузионной ячейки начнет опять уменьшаться вследствие подвигания электродами одновременно горизонтальных перпендикулярных граней, в результате Γ и Δ понизятся. Механизм влияния pH на значение растворов полнектрализов гидроксидов в разделе 3.2.

Полимакромолекулы широко применяются в нефтяной промышленности в качестве пенообразованных смол, флюкклянгов суспензий, для увеличения нефтеотдачи пластов. На свойстве полнмакромолекул изменять диссоциацию в зависимости от среды и присутствия ионизированных электролитов основано применение их для осуществления избирательности воздействия на буровые растворы. Если в растворе имеются ионизированные соединения, то макромолекулы могут взаимодействовать с ними, образуя негустые дисперсии, препятствуя тем самым процессам коагуляции, которые могут вызвать свертывание суспензий и буровых растворов.

Второй вариант — это вариант с использованием метода наименьших квадратов (МНК). В этом случае мы можем использовать формулу:

— *Journal of the American Medical Association*, 1997; 278: 1033-1037

В процессе кристаллизации из расплава полиметаллического сплава образуются боковые кристаллы, имеющие вид пластинок, ориентированных по отношению к направлению кристаллизации. В процессе кристаллизации расплава полиметаллического сплава образуются боковые кристаллы, имеющие вид пластинок, ориентированных по отношению к направлению кристаллизации. В процессе кристаллизации расплава полиметаллического сплава образуются боковые кристаллы, имеющие вид пластинок, ориентированных по отношению к направлению кристаллизации.

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. 32а показана схема подобного защитного действия. В случае применения линейных ВМС с высокой степенью полимеризации одна макромолекула адсорбционно взаимодействует с несколькими частицами дисперсной фазы (рис. 32б), 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.

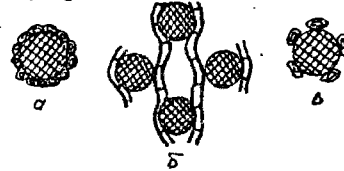


Рис. 3 2. Схема защитного действия

● - Леофобная частица

⊙ - Леофильная частица

Защитное действие ВМС проявляется в том случае, если оно взято в достаточной концентрации. При недостатке защитного ВМС в растворе, когда макромолекул не хватает на покрытие и защиту всей поверхности частиц дисперсной фазы, устойчивость

дисперсной системы не увеличивается, а резко понижается (рис. 32в). Это явление называется с е н с и б и л и з а ц и е й. 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 сенсibilизация объясняется тем, что различные участки одной макромолекулы адсорбируются на разных частицах и связывают их углеводородным мостиком в крупные, легко осаждаемые агрегаты - флок-улы (рис. 33).

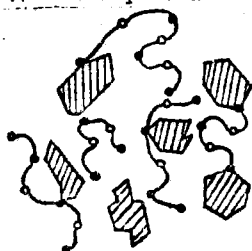


Рис. 33. Схема флокулы

Сам же процесс осаждения частиц дисперсной фазы под влиянием ВМС называется ф л о - к у л я ц и е й. 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, кремнийорганические 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.

8. 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 золь 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.Резиндера и его учеников.

8.1. 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.Резиндера 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.34, а, в), или при участии макромолекул (рис. 34, б). Конденсационные структуры возникают в результате срастания частиц дисперсной фазы отдельными участками поверхности (рис. 34, г).

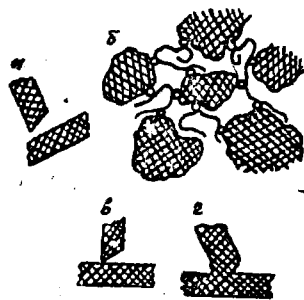


Рис. 34. Виды контактов в пространственных дисперсных структурах:

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

8.1.1. 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 (асимметричная) форма частиц (палочки, листочки, иголочки, 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 молекулярными силами и соединяются между собой концами и углами, образуя пространственный сетчатый каркас (рис. 35, 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 г е л е м, а процесс образования геля — г е л е о б р а з о в а н и е м.

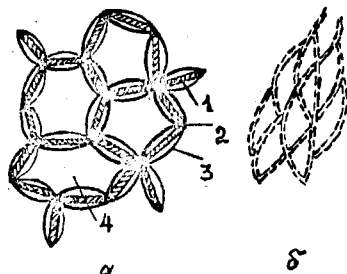


Рис. 35. Пространственная структура геля (а) и студня (б): 1-частица дисперсной фазы; 2-участки поверхности частиц, лишившиеся фактора устойчивости после стабилизации; 3-участки поверхности частиц, сохранившие фактор устойчивости; 4-петли структуры, заполненные дисперсной средой

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 большие сил отталкивания. В результате макромолекулы сцепляются активными группами, а их линейные цепи и боковые ответвления могут переплетаться, образуя рыхлый каркас (рис. 35, 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 БМС способность к образованию пространственных структур увеличивается, так как при этом уменьшается расстояние между частицами. Для каждого золя, суспензии или раствора БМС 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 БМС - 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. 70). 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 рас-

слоению 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. 36).

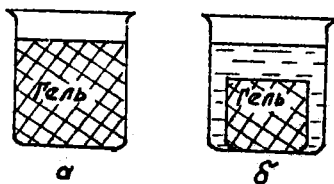


Рис. 36. Схематическое изображение синерезиса:
а - система до синерезиса;
б - система после синерезиса

Это явление, называемое **с и н е р е з и с о м**, 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 БМС, состоящих из гибких макромолекул.

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

Лифобные ксерогели набухают сравнительно незначительно. Лифильные ксерогели - например, глинистые породы в воде, студни БМС 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 7.1.

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 застуднева-

эт 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 ее 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.

8.1.2. 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 коннообменные 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 °С 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 ее из недр, а также на перекачку ее 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.

8.2. Вязкость дисперсных систем

Вязкость является наиболее важной реологической характеристикой дисперсных систем. Для бесструктурных свободнодисперсных систем (разбавленных растворов, суспензий, эмульсий) вязкость увеличивается с ростом содержания дисперсной фазы. Эта зависимость выражается уравнением Эйнштейна

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = k\varphi \quad \text{или} \quad \eta = \eta_0 (1 + k\varphi), \quad (15)$$

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 (15) 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.

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = KMc, \quad (I6)$$

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 (I6) 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 (I6) 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:

$$\eta_0/c = KM \quad (I7)$$

Однако результаты измерения вязкости показывают, что η_0/c возрастает с увеличением концентрации вследствие взаимодействия между макромолекулами (рис. 36). Поэтому, чтобы исключить влияние взаимодействия, молекулярную массу полимера связывают с характеристической вязкостью $[\eta]$. Характеристическая вязкость представляет собой приведенную вязкость при бесконечном разбавлении раствора:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_0/c \quad (I8)$$

Для нахождения $[\eta]$ пользуются графическим методом (рис. 36): на оси ординат откладывают значения η_{sp}/c , определенные опытным путем для разбавленных растворов полимера, а на оси абсцисс — соответствующие концентрации. Отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, соответствует характеристической вязкости.

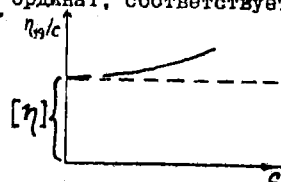


Рис. 36. Зависимость приведенной вязкости от концентрации ВМС в растворе

Наиболее широкое распространение для определения зависимости вязкости растворов полимеров от их молекулярной массы получило уравнение

$$[\eta] = K M^a, \quad (19)$$

где K — коэффициент, постоянный для соединений полимераналогического ряда в данном растворителе; a — постоянная, отражающая форму макромолекул в растворе и зависящая от природы растворителя. Уравнение (19) 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 больший 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 K и a для растворов некоторых полимеров в воде приведены в табл. 4.

Таблица 4

Значения констант уравнения (19)

Полимер	$K \cdot 10^4$	a
Поливиниловый спирт	5,6	0,67
Метилцеллюлоза	2,8	0,62
Оксиметилцеллюлоза	3,7	0,80

Уравнения (16, 17, 19) 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-ППАА) 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 pH среды. Минимальная вязкость наблюдается в изоэлектрической точке (рис. 37), так как здесь полиионы, имеющие наименьший заряд, находятся в клубкообразной форме, занимают небольшой объем и оказывают наименьшее сопротивление течению.

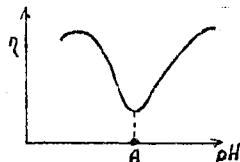


Рис. 37. Зависимость вязкости растворов полиэлектролитов от pH среды.

A — 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 pH, 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. 38), чем это следует из уравнения Эйнштейна (15). 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.

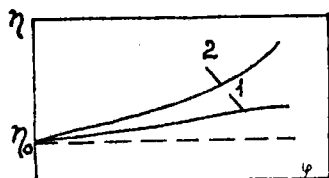


Рис. 38. Зависимость вязкости свобододисперсной системы (1) структурированной (2) от объемной доли дисперсной фазы.

η_0 - вязкость дисперсной среды

Для течения низкомолекулярных жидкостей (вода, углеводороды), а также разбавленных дисперсных систем справедлив закон Ньютона

$$P = \eta \frac{du}{dx}, \quad (20)$$

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. 39а). Все жидкости, для которых эта зависимость имеет линейный характер, называются **нормальными** или **ньютоновскими**.

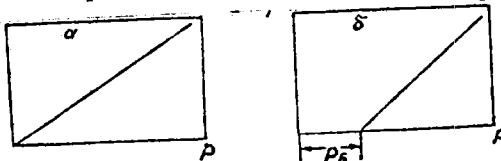


Рис. 39. Зависимость du/dx от P для нормальных жидкостей (а) и для структурированных систем по Эйрингу-Бингему (б)

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 золь и суспензий с палочкообразными и пластинчатыми частицами, эмульсий и растворов БМС 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 потоку уменьшается, уменьшается вязкость и

ускоряется движение жидкости (рис. 40). В структурированных системах при увеличении напряжения системы (увеличением давления) структура подвергается разрушению и упрощению, что ведет к снижению вязкости.

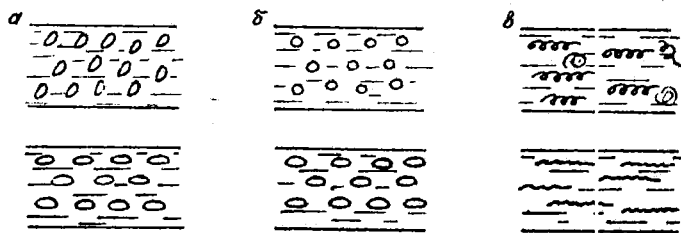


Рис. 40. Влияние скорости течения на ориентацию частиц в потоке: а - суспензии и золи; б - эмульсии; в - растворы БМС

Зависимость характера течения и вязкости от напряжениядвига (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. 41 приведен пример такой зависимости для суспензии бентонитовой глины.

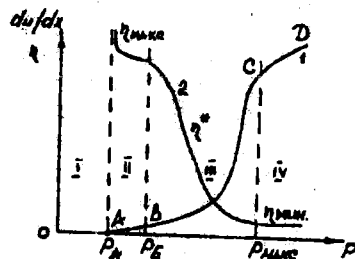


Рис. 41. Реологические кривые течения (1) и вязкости (2) структурированных систем

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 *подзучестью*.

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 Пьедо-ва-Бин-Гама

$$P - P_B = \eta^* \dot{\gamma}, \quad (2I)$$

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_{\max} 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 изменять-

ся 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.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Абдуллин Ф.С. Добыча нефти.-М.: Недра, 1983.
2. Аминов В.А., Аминов 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. Воецкий С.С. Курс коллоидной химии.-М.: Химия, 1976.
7. Кузнецов В.В., Усть-Качкинцев В.Ф. Физическая и коллоидная химия.-М.: Высшая школа, 1976.
8. Лукьянов А.Б. Физическая и коллоидная химия.-М.: Химия, 1988.
9. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии.-М.: Химия, 1989.
10. Хмельницкий Р.А. Физическая и коллоидная химия.-М.: Высшая школа, 1988.

СОДЕРЖАНИЕ

1. Классификация дисперсных систем	3
2. Получение дисперсных систем	4
2.1. Методы диспергирования	9
2.2. Методы конденсации	10
3. Дисперсионный анализ	13
3.1. Оптические и молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем	13
3.1.1. Оптические свойства	14
3.1.2. Молекулярно-кинетические свойства	15
3.2. Осмотическое давление	16
3.3. Седиментация	17
4. Ультрамикрогетерогенные системы (коллоидные растворы)	21
4.1. Строение коллоидных частиц	21
4.2. Электрокинетические явления	24
4.3. Устойчивость дисперсных систем	30
4.3.1. Коагуляция коллоидных растворов	33
4.3.2. Пептизация	40
5. Микрогетерогенные системы	43
5.1. Суспензии	43
5.2. Эмульсии	45
5.3. Газовые эмульсии и пены	50
6. Растворы поверхностно-активных веществ	56
6.1. Свойства растворов ПАВ	56
6.2. Механизм мицеллообразования и строения мицелл	57
6.3. Солюбилизация в растворах ПАВ	59
6.4. Практическое значение растворов коллоидных ПАВ	61
7. Растворы высокомолекулярных соединений	62
7.1. Взаимодействие ВМС с растворителями	62
7.2. Свойства растворов высокомолекулярных веществ	68
7.3. Высокомолекулярные электролиты	71
7.4. Влияние высокомолекулярных соединений на устойчивость дисперсных систем	73

8. Структурообразование в дисперсных системах	75
8.1. Возникновение и свойства структур в дисперсных системах	76
8.1.1. Коагуляционные структуры	77
8.1.2. Конденсационно-кристаллизационные структуры	82
8.2. Вязкость дисперсных систем	83
Литература	90