

КИНЕТИЧЕСКИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ С НЕФТЯНЫМИ ПЛЕНКАМИ

Л.П. Семихина¹, С.В. Штыков¹, Е.А. Карелин¹, И.В. Ковалева¹, Е.В. Тарасова²

¹ Тюменский государственный университет, г. Тюмень, Россия

² Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Проведено исследование взаимодействия водных растворов поверхностно-активных веществ (ПАВ) с нефтяными пленками по кинетике их отмыва с поверхности твердого тела в диапазоне температур 25–75 °С. Подтверждена корректность рассмотрения моющего действия водных растворов ПАВ по отношению к нефтяным пленкам в рамках явления переноса и уточнено аналитическое уравнение для кинетики данного процесса. Продемонстрирована аналогия температурной зависимости параметров данного процесса и вязкости нефтей. Выявлена некорректность описания этих двух процессов переноса только по энергии активации и впервые разработана методика расчета всех их термодинамических параметров. Показано их хорошее соответствие экспериментальным данным, полученным принципиально различными методами. Установлено, что потенциал Гиббса моющего действия растворов ПАВ по отношению к нефтяным пленкам меняет знак при $T = T^*$, где T^* – температура фазового перехода в нефти. В результате при $T < T^*$ моющее действие определяется энтальпией (энергией активации), а при $T > T^*$ – энтропией данного процесса.

Предложен механизм моющего действия ПАВ, основанный на обнаружении, что максимальной моющей способностью обладают ПАВ с величиной ГЛБ = 10 ± 2 , которому соответствует максимальная солюбилизирующая способность ПАВ. Полагается, что энергия активации моющего действия E определяется потенциальным барьером, который должна преодолеть прямая мицелла ПАВ для внедрения в межфазный слой на поверхности нефтяной пленки. Вследствие произошедшей при этом деструктуризации межфазного слоя возрастает вероятность внедрения в него других мицелл. В результате в данном месте поверхности нефтяной пленки из-за способности прямых мицелл солюбилизовать нефть образуется микроуглубление, которое со временем увеличивается как по глубине, так и по площади, обеспечивая прорыв нефтяной пленки.

Таким образом, процесс переноса, которым определяется моющее действие ПАВ, обусловлен перемещением прямых мицелл вслед за смещающимся межфазным слоем нефть – вода из-за появления в пленке микроуглублений вследствие солюбилизации частиц нефти мицеллами.

Ключевые слова: моющее действие, нефтяные пленки, растворы, поверхностно-активные вещества, вязкость, энтальпия, энтропия.

Введение

Для оценки взаимодействия растворов поверхностно-активных веществ (ПАВ) с нефтяными пленками в литературе до сих пор рекомендуется лишь визуальный метод, в котором за определенный промежуток времени приблизительно оценивается процент их отмыва со стенки стеклянной пробирки. Например, в разработанном ОАО АНК «Башнефть» стандарте [1] рекомендуется оценивать моющую способность реагентов следующим образом:

- «отлично» – отмыв за 5 минут 90–100 % нефти с поверхности пробирки;
- «хорошо» – отмыв 70–90 % за то же время;
- «удовлетворительно» – отмыв 50–70 %;
- «неудовлетворительно» – отмыв менее 50 %.

В методических рекомендациях других нефтяных компаний отсутствует даже такая простейшая методика.

Разрабатывать какие-либо теоретические основы моющего действия ПАВ по таким качественным оценкам невозможно. В результате взаимодействие растворов ПАВ с нефтяными пленками остается практически неизученным. Между тем это взаимодействие должно существенно влиять на эффективность использования ПАВ в химических методах увеличения нефтеотдачи (МУН), что отмечается в ряде работ [2, 3]. Поэтому предпринятое нами экспериментальное исследование взаимодействия водных растворов ПАВ с нефтяными пленками является очень актуальным. В [4, 5] разработана экспериментальная установка и методика проведения такого исследования по кинетике отмыва нефтяных пленок растворами ПАВ. А в [5] впервые показана возможность описания данного процесса в рамках явления переноса. Причем, поскольку температурная зависимость коэффициентов явлений переноса в жидкостях, в частности их динамической вязкости (μ), обычно описывается уравнением Френкеля [6]:

$$\mu = \mu_0 \exp(E/RT), \quad (1)$$

то и моющее действие «М» растворов предложено описывать подобным соотношением:

$$M = B \cdot \exp(E/RT), \quad (2)$$

где $R = 8,314$ Дж/моль·К – универсальная постоянная; E – энергия активации явления переноса [5, 7]. В качестве M в уравнении (2) в [5] впервые был использован кинетический параметр

$$M = (t - \tau)/\varphi\tau_0, \quad (3)$$

где t – время (с), через которое достигается степень φ отмыва нефтяной пленки; $\tau_0 = 1$ с – нормировочный коэффициент для обеспечения безразмерности параметра M ; τ – индукционный период, в течение которого $\varphi \approx 0$. Для нахождения значений энергии активации E моющего действия ПАВ (потенциального барьера, препятствующего проникновению частиц ПАВ внутрь нефтяной пленки) уравнение (2) приводится к виду:

$$\ln M = \ln [(t-\tau)/\varphi\tau_0] = E/RT + \ln B = E/RT + A. \quad (4)$$

При корректности данного уравнения экспериментальные данные по кинетике моющего действия ПАВ в переменных $\ln[(t-\tau)/\varphi\tau_0]$ и $1/T$ должны аппроксимироваться прямолинейными зависимостями, по уравнениям линии тренда которых можно находить параметры уравнения (4) (энергию активации E и A).

В [5] корректность уравнения (4) продемонстрирована лишь на примере 0,5 % раствора неонала АФ 9-12 на дистиллированной воде. Поэтому цель данной работы заключалась в дальнейшем анализе корректности описания моющего действия ПАВ по отношению к нефтяным пленкам в рамках явления переноса для растворов разного состава и разработке методик расчета термодинамических параметров данного процесса.

Объекты и методы исследования

Объектами исследования являлись пленки из нефти Западно-Салымского месторождения с плотностью $\rho = 0,877$ г/см³ и вязкостью $\mu = 41$ мПа при 20 °С, которые формировались на поверхности комплекта идентичных стеклянных пластинок. В качестве ПАВ использовались выявленные в [4, 5] лучшие по моющему действию промышленно производимые в России анионные (АПАВ) и неионогенные (НПАВ) реагенты (табл. 1). Исследовали растворы ПАВ на дистиллированной воде (удельная электропроводность ~ 5 – 15 мкСм/см), растворах NaCl с концентрацией до 2 %, а также двух моделях пластовой воды: модель № 1 с общим солесодержанием 1,6 % и жесткостью 2,93 мг-экв/л (CaCl₂·2H₂O – 118 мг/л; MgCl₂·6H₂O – 135 мг/л), модель № 2 с тем же солесодержанием, но удвоенной общей жесткостью – 5,86 мг-экв/л.

Таблица 1

Структурные формулы исследуемых ПАВ

АПАВ	Структурная формула	НПАВ	Структурная формула
Сульфонол (алкилбензолсульфонат натрия)	$(C_nH_{2n+1})C_6H_4SO_3Na$ $n = 10-14$	Неонол АФ 9-12	$(C_nH_{2n+1})C_6H_4O(C_2H_4O)_mH$ $n = 9; m = 12$
Лаурилсульфат натрия	$C_{12}H_{25}SO_4Na$	Синтанол ОС-20А	$(C_nH_{2n+1})O(CH_2CH_2O)_mH$ $n = 16-18; m = 20;$
Лауретсульфат натрия	$C_{12}H_{25}(C_2H_4O)_2SO_4Na$	ОП-10	$O(CH_2-CH_2-O)_nCH_2-CH_2-OH$ $n = 10-12$

О взаимодействии растворов с нефтяными пленками судили по кинетике их отмыва с поверхности стеклянных пластинок, которую регистрировали по изменению светопропускания кюветы с водным раствором ПАВ и помещенной в неё стеклянной пластинкой с нефтяной пленкой на поверхности с помощью экспериментальной установки, разработанной авторами статьи и описанной в [4, 5].

Результаты исследования и их обсуждение

Примеры кинетических кривых отмыва пленок нефти с поверхности стеклянных пластинок водой различного состава и растворами ПАВ представлены на рис. 1, 2.

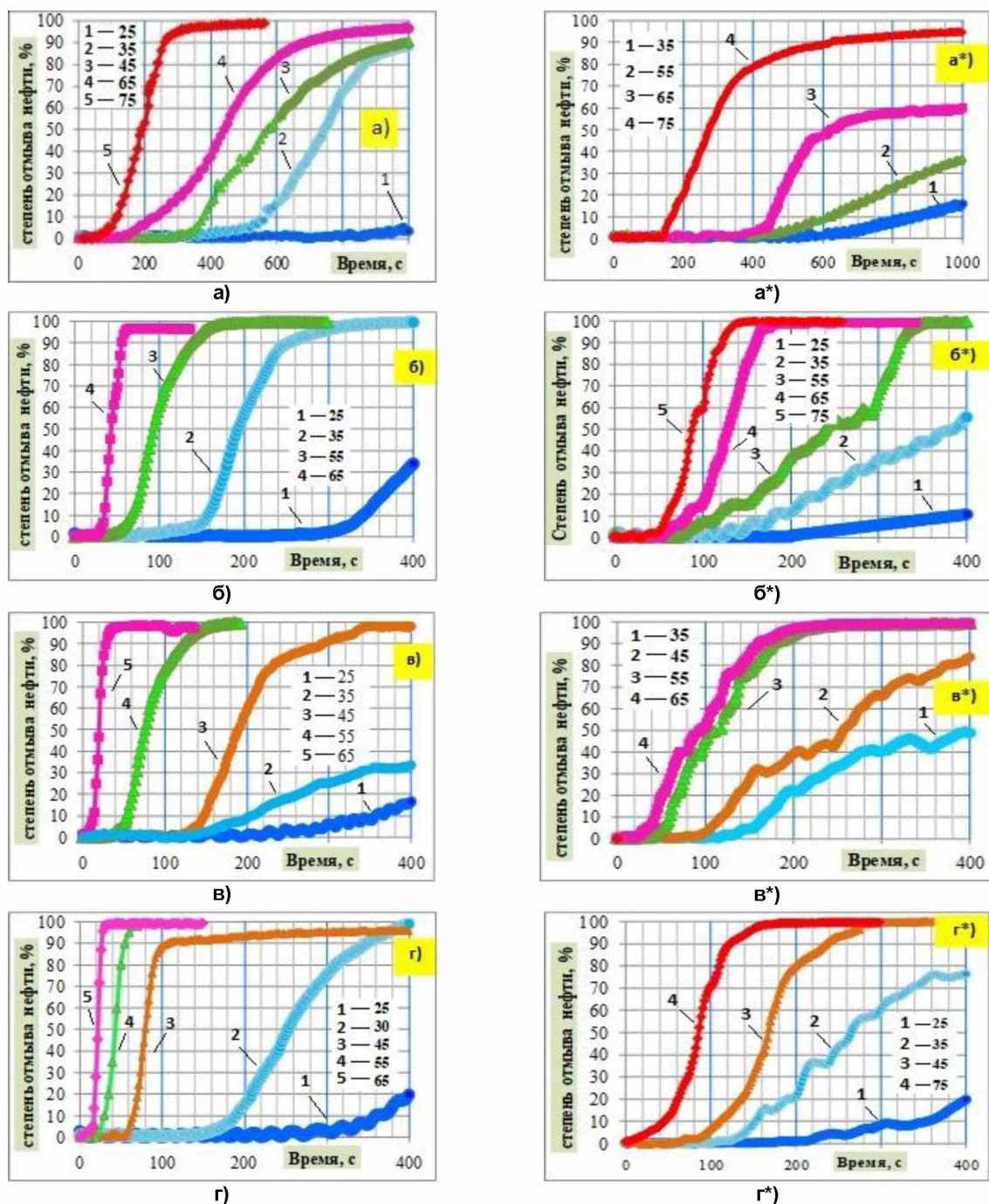


Рис. 1. Кинетики отмыва пленок нефти при температурах 25–75 °С водой (а, а*) и водными растворами ПАВ: б, б* – синтанолом ОС-20; в, в* – сульфоломом; г, г* – лауретом. Слева – дистиллированной водой (а) и растворами ПАВ на ней (б, в, г); справа – моделью пластовой воды № 2 (а*) и растворами ПАВ на ней (б*, в*, г*)

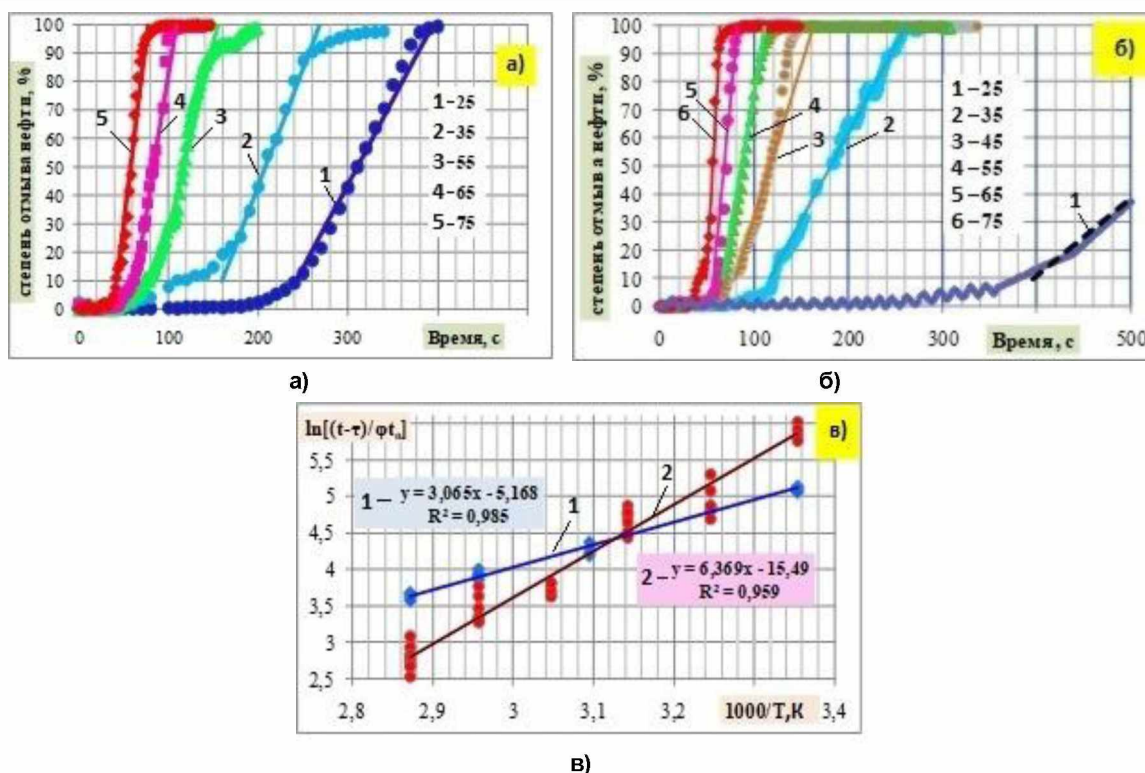


Рис. 2. Кинетика отмыва нефтяных пленок 0,5 % водными растворами неонла АФ 9-12, приготовленных на дистиллированной (а) и модельной жесткой пластовой воде № 2 (б): точки – экспериментальные данные, линии – расчет по уравнению (4). в – спрямляемость кинетических кривых при $\phi = 0,4-0,8$

Как видим, при повышении температуры для всех растворов снижается время, через которое достигается отмыв ими нефтяных пленок, что указывает на увеличение их моющего действия. Причем в зависимости от температуры и состава воды наибольшей моющей способностью обладают разные ПАВ. Например, на дистиллированной воде более высоким моющим действием при низких температурах $T \sim 25-35$ °С обладают НПВАВ (неонол АФ 9-12 и синтанол ОС-20), а при $T > 60$ °С – АПАВ (сульфонол и лаурет). На модели пластовой воды уменьшается моющее действие большинства ПАВ, что обусловлено изменением как состояния их молекул в растворах, так и резким снижением моющего действия самой воды (см. рис. 1, а, а*). Однако на примере неонла, моющее действие которого на пластовой воде при $T > 40$ °С оказалось выше, чем на дистиллированной воде, обнаружено исключение из этого правила (см. рис. 2).

Выявленный эффект чрезвычайно важен для применения химических МУН на месторождениях с высокой минерализацией пластовых вод. Очень значимым он оказался и для разработки теории моющего действия, поскольку выявил необходимость внесения поправки в полученное ранее уравнение (4). Для выяснения сути проблемы проанализируем рассчитанные по (4) значения энергии активации моющего действия E водных растворов ПАВ (табл. 2).

Таблица 2
Уравнения для «М» и его параметры для 0,5 % растворов ПАВ на разных растворителях

ПАВ	Растворитель	Уравнение для М	А	E, кДж/моль	d мицелл ПАВ
Неонол АФ 9-12	Дистиллят	$3,07x - 5,2$	-5,6	26,6	100 % ~ 1нм
	0,5 % NaCl	$6,36x - 16,1$	-16,1	52,9	
	1,5 % NaCl	$6,31x - 15,4$	-15,4	52,5	
	Модельная вода 1	$6,32x - 15,4$	-15,4	51,7	100 % ~ 10 нм
	Модельная вода 2	$6,34x - 15,5$	-15,5	53,0	100 % ~ 10 нм
Сульфонол	Дистиллят	$6,5x - 15,9$	-15,9	54,0	60 % ~ 1нм
	Модельная вода 1	$9,13x - 23,0$	-23,0	75,8	80 % ~ 170 нм
ОС-20	Дистиллят	$4,7x - 10,2$	-10,2	39,1	100 % ~ 10 нм
	Модельная вода 2	$4,94x - 9,6$	-9,6	38,7	70 % ~ 10 нм
Лаурет	Дистиллят	$6,38x - 15,9$	-15,9	53,0	100 % ~ 1нм
	Модельная вода 1	$7,7x - 19,5$	-19,5	64	55 % ~ 1 нм

Согласно табл. 2, значение «Е» для 0,5 % раствора неопола на дистилляте минимально по сравнению со всеми другими исследованными растворами ПАВ той же концентрации. Но при наличии в воде солей выше 0,5 % концентрации значение «Е» неопола повышается более, чем в 2 раза. В результате на минерализованной и пластовой воде значение «Е» неопола достигает его уровня у растворов АПАВ (сульфонола и лаурета) на дистиллированной воде.

Из уравнения (4) следует, что повышение значений «Е» раствора должно сопровождаться увеличением времени, через которое будет обеспечиваться отмыв пленки нефти до значения φ . Следовательно, если принимать во внимание лишь значение «Е», то его повышение должно однозначно указывать на снижение моющего действия раствора. Однако представленные на рис. 2, а, б кинетики моющего действия указывают на возможность исключения из этого, на первый взгляд, очевидного вывода. Причем выявленное несоответствие не является результатом погрешности эксперимента, что подтверждено хорошим совпадением экспериментальных и рассчитанных по уравнению (4) кинетических кривых, а также высокой достоверностью их линейной аппроксимации ($R^2 = 0,985$) в переменных уравнения (4) (рис. 2, в).

Суть кажущегося парадокса в том, что согласно уравнению (4) моющее действие определяется помимо «Е» также параметром $A = \ln B$. Причем из табл. 2 следует, что при повышении «Е» всегда увеличивается и абсолютное значение A , то есть «В» в уравнениях (2) и (4) *не константа*. А так как по мере увеличения температуры вклад от слагаемого «Е/RT» в уравнении (4) снижается, то значимость параметра «А» повышается. Причем из представленных в табл. 2 данных следует, что для всех 0,5 % растворов ПАВ значение $A < 0$, поэтому его увеличение должно обеспечивать рост моющего действия, что и объясняет эффект на рис. 2.

Но для полного понимания выявленного эффекта необходимо установить физико-химическую природу параметра $A = \ln B$ в уравнении (4). Его суть удалось понять лишь благодаря доскональному исследованию вязкости нефтей нескольких месторождений России, в том числе и используемой в данной работе, в широком диапазоне температур и при различных напряжениях сдвига [8]. В результате было установлено, что хорошо известный в литературе эффект снижения вязкости неньютоновских жидкостей, в том числе и нефтей, по мере повышения скорости сдвига [9–14] не согласуется с уравнением (1). Суть противоречия оказалась в том, что под действием сдвиговых деформаций при повышенных скоростях сдвига в нефтях происходит уменьшение размеров частиц дисперсной фазы, в результате чего часть смол и нафтенов переходит в дисперсионную среду, увеличивая тем самым энергию активации вязкого течения «Е» в ней. А по уравнению (1) это должно сопровождаться повышением, а не экспериментально регистрируемым снижением вязкости [8]. Противоречие снимается использованием вместо уравнения (1) уравнения Эйринга [8, 15]:

$$\mu = B \cdot \exp(\Delta G/RT), \quad (5)$$

где $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ – свободная энергия Гиббса (потенциал Гиббса), ΔH и ΔS – изменения энтальпии и энтропии, $E = \Delta H$ – энергия активации вязкого течения (аналог E по Френкелю). После подстановки в (5) выражения для потенциала Гиббса и логарифмирования получаем:

$$\ln \mu = \ln B + \Delta G/RT = \Delta H/RT + (\ln B - \Delta S/R) = E/RT + A. \quad (6)$$

Легко видеть, что уравнение (6) аналогично уравнению (1), его отличием является лишь то, что параметр «А» по Эйрингу не является константой, так как в него входит энтропийный параметр $\Delta S/R$, то есть

$$A = \ln B - \Delta S/R. \quad (7)$$

А поскольку значения «А» как для вязкости нефти при разных скоростях сдвига, так и для отмыва ее разными ПАВ не являются константами, то более корректным для данных явлений является использование вместо (1) уравнения Эйринга. В литературе уравнение Эйринга для описания вязкости неньютоновских жидкостей используется достаточно широко. В том числе имеются попытки находить по уравнениям (6)–(7) изменения не только энтальпии $\Delta H = E$, но и энтропии ΔS нефтей [16–19]. Сложность таких расчетов обусловлена тем, что по температурной зависимости вязкости находятся лишь значения «Е» и «А». Для нахождения ΔS необходимо исключить из (7) значение $\ln B$, но достоверного способа для этого до сих пор не разработано.

В [8] отмечено, что для нахождения по параметрам явления переноса двух его термодинамических параметров, а именно $\Delta H = E$ и ΔS , необходимо его исследование по каким-то двум фак-

торам. В случае вязкости ими могут являться температура и скорость сдвига, в случае моющего действия температура и состав раствора. В результате для каждого процесса получается набор значений «Е» и «А», найденных при различных состояниях исследуемой системы. Рис. 3 впервые демонстрирует, что между полученными таким образом значениями «Е» и «А» наблюдается достаточно уникальная взаимосвязь. Уникальность этой взаимосвязи обусловлена идентичностью зависимостей А(Е), найденных на примере одного и того же образца нефти по кинетике отмыва его пленок разными водными растворами ПАВ, а также его вязкости при разных скоростях сдвига. В обоих случаях не только зависимость абсолютного значения «А» (то есть модуля |А|) от «Е» с высокой достоверностью $R^2 > 0,99$ описывается линейным уравнением

$$|A| = \beta E - A_0, \quad (8)$$

но и коэффициент пропорциональности $\beta = 0,384 - 0,385 \text{ (кДж/моль)}^{-1}$ в уравнении (8) для этих явлений оказывается почти идентичным (рис. 3). Полагаем, что данный экспериментальный факт наиболее убедительно подтверждает, что моющее действие ПАВ действительно обусловлено процессом переноса, а также указывает на подобие теоретических уравнений данных процессов.

Уравнение (8) позволяет исключить величину «В» из уравнения (7), поскольку

$$|A| = \Delta S/R - \ln B = \beta E - A_0. \quad (9)$$

Следовательно,

$$\ln B = A_0; \Delta S/R = \beta \cdot E = |A| + A_0. \quad (10)$$

После подстановки выражения (8) для параметра «А» в (4), уравнение для моющего действия можно представить в виде:

$$\ln M = \ln[(t - \tau)/\varphi\tau_0] = E/RT + (A_0 - \Delta S/R), \quad (11)$$

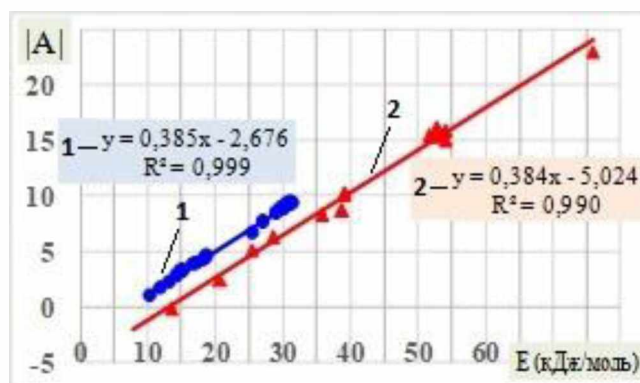


Рис. 3. Взаимосвязь параметров «А» и «Е», полученных на примере образца нефти Западно-Салымского месторождения по его вязкости (1) и кинетике отмыва его пленок водными растворами ПАВ различного состава (2). Приведены также уравнения линий тренда кривых и достоверность R^2 их аппроксимации

Или, учитывая, что для использованной в данной работе нефти независимо от состава водного раствора $A_0 = 5,02$, а $\exp(A_0) \approx 150$, получаем, что

$$M = (t - \tau)/\varphi\tau_0 \approx 150 \cdot \exp(\Delta G/RT), \quad (12)$$

$$\Delta G/RT = (E/RT - \Delta S/R) = E(1 - \beta \cdot R \cdot T)/RT. \quad (13)$$

Из (13) следует, что при $T^* = 1/\beta \cdot R$ потенциал Гиббса $\Delta G = 0$. Следовательно,

$$\beta = 1/RT^*. \quad (14)$$

В таком случае

$$\Delta G/RT = (E/RT - \Delta S/R) = E(1 - \beta \cdot R \cdot T)/RT = E(1 - T/T^*)/RT. \quad (15)$$

Поэтому при $T < T^*$ $\Delta G > 0$ и моющее действие растворов ПАВ по отношению к нефтяным пленкам (и вязкости нефти тоже) в большей степени определяется величиной $\Delta H = E$. При $T > T^*$ $\Delta G < 0$, поэтому моющее действие и вязкость нефти определяются уже энтропийной, а не энтальпийной составляющей потенциала Гиббса. Из представленных в табл. 3 примеров расчета термодинамических параметров находим, что для использованного в данной работе образца нефти $T^* = 40,3 \text{ }^\circ\text{C}$. Кроме того, табл. 3 демонстрирует, что при $T > T^* = 40,3 \text{ }^\circ\text{C}$ растворы неонала на модели пластовой воды действительно должны обладать более высокой моющей способно-

стью по сравнению с растворами на дистиллированной воде, причем это обусловлено энтропийным фактором.

Таблица 3

Расчет термодинамических параметров моющего действия на примере неолола АФ 9-12

Растворитель		Дистиллят	Модель № 2 пластовой воды
Уравнение для «М»		$3,065 \times x - 5,168$	$6,339 - 15,52$
$\Delta H = E$, кДж/моль		$3,065 \times 8,314 = 25,5$	$6,339 \times 8,314 = 52,7$
ΔS , Дж/моль К		$25,5 \times 0,384 \times 8,314 = 81,4$	$52,7 \times 0,384 \times 8,314 = 168,3$
T , °C	T , К	$\Delta G/RT$	$\Delta G/RT$
25	298	0,50	1,03
30	303	0,33	0,68
35	308	0,17	0,34
40	313	0,01	0,01
40,3 = T*	313,3	0,00	0,00
45	318	-0,15	-0,30
50	323	-0,30	-0,61
55	328	-0,44	-0,91
60	333	-0,58	-1,20
65	338	-0,72	-1,48
70	343	-0,85	-1,76
75	348	-0,98	-2,02
80	353	-1,10	Температура помутнения 76 °C
85	358	Температура помутнения	

Особенность температуры T^* , при которой ΔG моющего действия растворов ПАВ по отношению к нефтяным пленкам меняет знак, выявляется по исследованию вязкости μ нефти. Установлено, что при $T = T^*$ наблюдается перегиб зависимости $\ln \mu$ от $1/T(K)$, что указывает на изменение энергии активации вязкого течения E нефти (почти в 2 раза) и наличие фазового перехода в ней при данной температуре (рис. 4). Природа этого фазового перехода уточняется, но в [8] показано, что он сопровождается многократным уменьшением размеров частиц дисперсной фазы в нефтях.

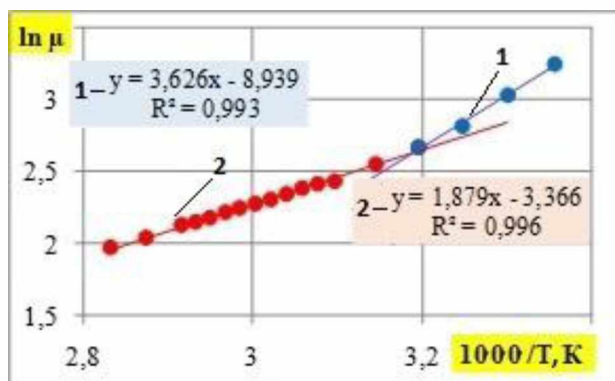


Рис. 4. Температурная зависимость вязкости использованного в данной работе образца нефти Западно-Салымского месторождения

Отсутствие перегиба для аналогичной зависимости моющего действия на рис. 2, в объясняется тем, что в этих экспериментах нефтяная пленка формировалась при одной и той же температуре $T \approx 25$ °C, а ее отмыв проводился в термостате с необходимой температурой опыта предварительно прогретыми до этой же температуры растворами ПАВ. Таким образом, во всех экспериментах начальное состояние нефтяной пленки было идентично, варьировалось лишь состояние водной фазы, осуществляющей ее отмыв. Время эксперимента по моющему действию в большинстве случаев, особенно при $T > 40$ °C, не превышало 10 мин. За это время размеры частиц дисперсной фазы в нефти просто не успевали измениться. Тем не менее, представленные

в табл. 3 данные указывают, что особенность температуры T^* у нефти проявляется на способности растворов ПАВ отмыть ее даже в этом случае.

На природу физико-химического механизма процесса переноса, который определяет моющее действие водных растворов ПАВ по отношению к нефтяным пленкам, указывает рис. 5, согласно которому максимальным таким действием обладают ПАВ с $ГЛБ = 10 \pm 2$. Этому значению $ГЛБ$ соответствует максимальная способность ПАВ эмульгировать нефть, а в рассматриваемом случае – максимальная способность солюбилизации.

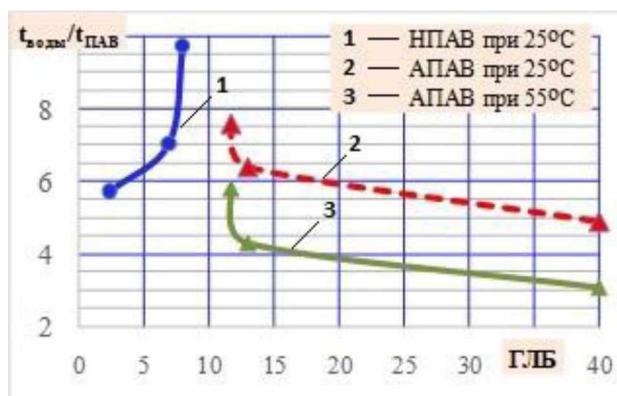


Рис. 5. Влияние рассчитанных по Дэвису значений $ГЛБ$ молекул ПАВ [20] на моющее действие их водных растворов

На этом основании предлагается следующий механизм моющего действия. Начальным его этапом является формирование адсорбционного слоя ПАВ на границе раздела его водного раствора с нефтяной пленкой. Причем, поскольку используемая 0,5 % концентрация растворов много больше ККМ всех ПАВ, большинство их молекул находится в растворе в виде мицелл. Поэтому межфазный слой может состоять не только из молекул ПАВ, в него могут внедряться и прямые мицеллы ПАВ, по крайней мере, частично. Полагается, что энергия активации моющего действия E определяется именно потенциальным барьером, который должна преодолеть прямая мицелла ПАВ для внедрения в межфазный слой. А время, через которое это произойдет в достаточном количестве – индукционное время τ . Данная гипотеза подтверждается корреляцией значений E и τ с размерами прямых мицелл ПАВ, причем оказывается, что чем больше размер прямых мицелл, тем больше E и τ (табл. 2).

Предложенная гипотеза позволяет также объяснить представленную на рис. 3 корреляцию между E и ΔS моющего действия. Дело в том, что даже частичное проникновение прямых мицелл в межфазный слой должно сопровождаться увеличением энтропии ($\Delta S > 0$) системы. Причем в той большей степени, чем больше размеры этих мицелл (а следовательно, больше и значения E), из-за деструктурирующего воздействия мицелл на взаимное упорядоченное расположение молекул в межфазном слое. Вследствие даже точечной деструктуризации межфазного слоя в том месте нефтяной пленки, в которое проникла хотя бы одна прямая мицелла ПАВ, возрастает вероятность внедрения дополнительных мицелл, причем в той большей степени, чем больше их там уже имеется. Процесс нарастает практически лавинообразно.

Далее учтем, что при контакте прямой мицеллы с пленкой нефти будет происходить солюбилизация, следствием которой будет образование в пленке микро углубления из-за захвата некоторого количества частиц нефти прямой мицеллой. Но из-за описанного выше лавинообразного повышения числа мицелл в месте проникновения хотя бы одной мицеллы в нефтяную пленку размер данного углубления со временем увеличивается как по глубине, так и по площади, обеспечивая прорыв нефтяной пленки.

Полагаем, что представленные на рис. 6 фотографии последовательного изменения нефтяной пленки на примере ее отмыва водным раствором сульфанола подтверждают данный механизм, демонстрируя процесс возникновения и развития в ней прорывов. Как видим, прорыв пленки в начальный период может быть даже единичным и иметь малую площадь. Затем площадь прорыва лавинообразно увеличивается, а также растет число прорывов вдоль поверхно-

сти пленки. Скорость процесса и число возникающих прорывов увеличивается при повышении температуры.

На основании вышесказанного полагается, что процесс переноса, которым определяется моющее действие ПАВ и который приводит к прорывам нефтяной пленки, обусловлен перемещением прямых мицелл вслед за смещающимся межфазным слоем нефть – вода из-за появления в пленке микроуглублений вследствие солубилизации частиц нефти мицеллами и последующего их лавинообразного увеличения по глубине, площади и числу.

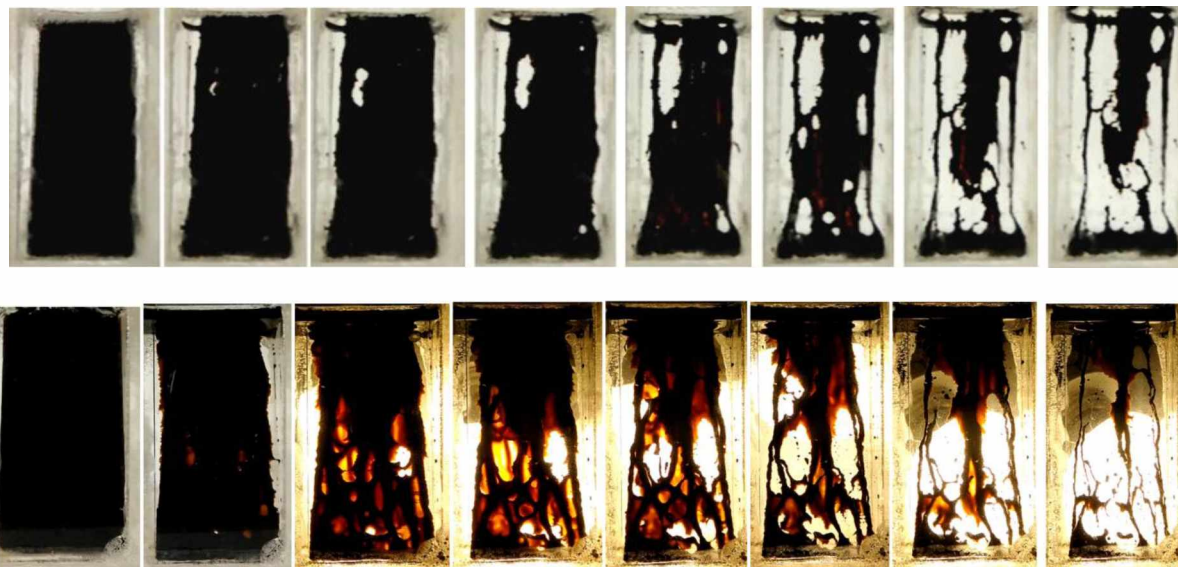


Рис. 6. Фотографии последовательного изменения состояния нефтяной пленки из высоковязкой нефти после ее помещения в 0,5 % раствор сульфонола на модели пластовой воды № 2: сверху – в течение 20 мин при $T = 35\text{ }^{\circ}\text{C}$; внизу – в течение 3,5 мин при $T = 55\text{ }^{\circ}\text{C}$. Для эксперимента использован образец нефти Западно-Салымского месторождения, но с вязкостью примерно в 2 раза выше, чем в экспериментах на рис. 2–3

На этот, как мы полагаем, основной процесс может также накладываться диффузионный массоперенос молекул и образованных из них обратных мицелл ПАВ из межфазного слоя внутрь нефтяной пленки. Это будет приводить к дополнительному снижению межфазного натяжения, изменению состава и деструктурированию межфазного слоя. Но если бы прорыв нефтяных пленок определялся лишь массопереносом через пленку молекул и обратных мицелл ПАВ, то максимальная скорость отмыва нефти обеспечивалась бы реагентами с минимальным ГЛБ, что не согласуется с рис. 5. Кроме того, по этому механизму прорыв нефтяных пленок должен отсутствовать в случае практически не растворимых в углеводороде ПАВ, каким является сульфонол. А поскольку рис. 6 убедительно демонстрирует их наличие и в случае сульфонола, то приходим к выводу, что вклад от диффузионного массопереноса молекул и образованных из них обратных мицелл ПАВ из межфазного слоя внутрь нефтяной пленки в моющее действие растворов ПАВ является незначительным.

Заключение

Подтверждена корректность рассмотрения моющего действия водных растворов ПАВ по отношению к нефтяным пленкам в рамках явления переноса и уточнено аналитическое уравнение для кинетики данного процесса. Впервые разработана методика расчета двух термодинамических параметров моющего действия: энтальпии ΔH и энтропии ΔS . Впервые показано, что при $T < T^*$ моющее действие растворов ПАВ по отношению к нефтяным пленкам определяется величиной ΔH , а при $T > T^*$ – энтропией ΔS , где T^* – температура фазового перехода в использованном образце нефти, при котором резко изменяются размеры частиц дисперсной фазы в нефти. Предложен механизм возникновения прорывов в нефтяной пленке при ее контакте с растворами ПАВ, которые существенно ускоряют процесс ее отмыва.

Литература

1. Стандарт СТ-07.1-00-00-02. Порядок проведения лабораторных и опытно-промышленных испытаний химических реагентов для применения в процессах добычи и подготовки нефти и газа. Утверждено распоряжением от 13.02.2013 г. № 53р ОАО АНК «Башнефть». – 83 с.
2. Разработка нефтяных месторождений с применением поверхностно активных веществ / Г.А. Бабалян, Б.И. Леви, А.Б. Тумасян, Э.М. Халимов. – М.: Недра, 1983. – 216 с.
3. Ревизский, Ю.В. Исследование и обоснование механизма нефтеотдачи пластов с применением физических методов / Ю.В. Ревизский, В.П. Дыбленко. – М.: Недра, 2002. – 317 с.
4. Семихина, Л.П. Исследование пригодности реагентов для химических методов заводнения по их способности отмывать пленки нефти / Л.П. Семихина, С.В. Штыков, Е.А. Карелин // Нефтегазовое дело. – 2015. – № 5. – С. 236–256. – http://ogbus.ru/issues/5_2015/ogbus_5_2015_p236-256_Semihina_LP_ru.pdf/news/2015_5/ (дата обращения: 23.11.2017).
5. Влияние температуры на способность водных растворов реагентов отмывать нефть с поверхности твердого тела / Л.П. Семихина, С.В. Штыков, Е.А. Карелин, А.М. Пашнина // Вестник ТюмГУ. – 2015. – Т. 1, № 3. – С. 39–51.
6. Френкель, Я.И. Кинетическая теория жидкостей / Я.И. Френкель. – Л.: Наука, 1975. – 502 с.
7. Якимчук, О.Д. Исследование моющего действия композиций на основе алкилбензолсульфоната натрия: автореф. дис. ... хим. наук / О.Д. Якимчук. – СПб.: Изд-во СПбГТИ, 2004. – 159 с.
8. Влияние температуры и напряжения сдвига на реологические свойства нефтяных дисперсных систем / Л.П. Семихина, А.М. Пашнина, И.В. Ковалева, Д.В. Семихин // Вестник ТюмГУ. Серия «Физико-математическое моделирование. Нефть, газ, энергетика». – 2018. – Т. 4, № 3. – С. 36–52.
9. Кирсанов, Е.А. Неньютоновское поведение структурированных систем / Е.А. Кирсанов, В.Н. Матвеев. – М.: ТЕХНОСФЕРА, 2016. – 384 с.
10. Malkin, A.Ya. Rheology: Concepts, Methods and Applications / Ya.A. Malkin. – Toronto: ChemTec, 2012. – P. 510.
11. Uriev, N.B. Technology of Dispersed Systems and Materials: Physicochemical Dynamics of Structure Formation and Rheology / N.B. Uriev. – Germany: Wiley-VCH, 2016. – P. 192. DOI: 10.1002/9783527806195
12. Рогачев, М.К. Реология нефти и нефтепродуктов: учебное пособие / М.К. Рогачев, Н.К. Кондрашева. – Уфа: Изд-во УГНТУ, 2000. – 89 с.
13. Задымова, Н.М. Тяжелая нефть как эмульсия: состав, структура, реологические свойства / Н.М. Задымова, З.Н. Скворцова, В.Ю. Траскин // Коллоидный журнал. – 2016. – Т. 78, № 6. – С. 675–687.
14. Евдокимов, И.Н. Особенности вязкого течения жидких углеводородных сред с повышенным содержанием смолисто-асфальтеновых веществ / И.Н. Евдокимов, Н.Ю. Елисеев // Химия и технология топлив и масел. – 1999. – № 6. – С. 32–34.
15. Glasstone, S. The theory of rate process / S. Glasstone, K.J. Laidler, H. Eyring // New York and London. Princeton University. – 1941. – P. 584.
16. Кондрашева, Н.К. Исследование квазитермодинамических параметров активации вязкого течения многокомпонентных углеводородных систем / Н.К. Кондрашева, А.А. Бойцова // Успехи в химии и химической технологии. – 2017. – Т. 31, № 4. – С. 16–18.
17. Кондрашева, Н.К. Анализ и сравнение структурно-механических свойств и термодинамических характеристик активации вязкого течения нефтяных дисперсных систем различной природы / Н.К. Кондрашева, А.А. Бойцова // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института. – 2018. – № 44(70). – С. 128.
18. Кондрашева, Н.К. Сравнительная оценка структурно-механических свойств тяжелых нефтей Тимано-Печорской провинции / Н.К. Кондрашева, Ф.Д. Байталов, А.А. Бойцова // Записки Горного института. – 2017. – Т. 225. – С. 320–329.
19. Ганеева, Ю.М. Асфальтеновые наноагрегаты: структура, фазовые превращения, влияние на свойства нефтяных систем / Ю.М. Ганеева, Т.Н. Юсупова, Г.В. Романов // Успехи химии. – 2011. – Т. 80, № 10. – С. 1034–1050.
20. Ланге, К.Р. Поверхностно-активные вещества. Синтез, свойства, анализ и применение / К. Роберт Ланге; пер. с англ. Л.П. Зайченко. – СПб.: Изд-во «Профессия», 2005. – 240 с.

Семихина Людмила Петровна – доктор физико-математических наук, доцент, директор центра «БИО и ПАВ», Тюменский государственный университет. 625003, г. Тюмень, ул. Ленина, 23. E-mail: semihina@mail.ru

Штыков Сергей Владимирович – лаборант-исследователь центра «БИО и ПАВ», Тюменский государственный университет. 625003, г. Тюмень, ул. Ленина, 23. E-mail: green.teeth@rambler.ru

Карелин Евгений Александрович – аспирант кафедры Механика многофазных систем, физико-технический институт, Тюменский государственный университет. 625003, г. Тюмень, ул. Ленина, 23. E-mail: karelin1991@bk.ru

Ковалева Ирина Владимировна – аспирант кафедры Механика многофазных систем, физико-технический институт, Тюменский государственный университет. 625003, г. Тюмень, ул. Ленина, 23. E-mail: kovaleva.i88@mail.ru

Тарасова Екатерина Валерьевна – студент, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: katya.tarasova99@yandex.ru

Поступила в редакцию 5 декабря 2018 г.

DOI: 10.14529/chem190101

KINETIC AND THERMODYNAMIC PARAMETERS OF INTERACTION BETWEEN AQUEOUS SOLUTIONS OF SURFACTANTS AND OIL FILMS

L.P. Semikhina¹, semihina@mail.ru

S.V. Shtykov¹, green.teeth@rambler.ru

E.A. Karelin¹, karelin1991@bk.ru

I.V. Kovaleva¹, kovaleva.i88@mail.ru

E.V. Tarasova², katya.tarasova99@yandex.ru

¹ Tyumen State University, Tyumen, Russian Federation

² South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

Interaction of water solutions of surfactants with oil films has been studied to monitor the kinetics of their washing off a solid surface within the temperature range 25–75 °C. Correctness of detergent effect consideration for water solutions of surfactants in relation to oil films in the context of transport processes has been confirmed, and the analytical equation for the process kinetics has been specified. The correspondence of temperature dependence for the process parameters and oil viscosity has been demonstrated. Incorrectness of consideration of these two transport processes only on the basis of activation energy has been discovered; for the first time the calculation procedure of all their thermodynamic parameters has been developed. They are in good agreement with the experimental data obtained by radically different methods. It has been determined that the Gibbs potential of detergent effect for surfactant solutions in relation to oil films changes its sign at $T = T^*$, where T^* is the phase transition temperature in oil. Consequently, at $T < T^*$ the detergent effect is determined by the enthalpy (activation energy) of the process and by its entropy at $T > T^*$.

A mechanism of the surfactant detergent effect has been suggested, based on the discovery that the detergent effect is maximal for surfactants with the hydrophilic-lipophilic balance value 10 ± 2 , which corresponds to the maximal surfactant solubilizing effect. It has been suggested that the activation energy of the detergent effect is determined by the potential barrier, which a straight surfactant micelle is to penetrate in order to infiltrate into the interphase layer on the oil film surface. Owing to destructure of the interphase layer the probability of infiltration for other micelles increases. As a result a microindentation on the oil film surface is formed due to ability of straight micelles to solubilize oil, in time it increases in both depth and area, which ensures the oil film rupture.

Therefore, the transport process that determines the surfactant detergent effect is conditioned by the movement of straight micelles following the interphase oil-water layer displacement owing to appearance of microindentations in the film, caused by the solubilization of oil particles by the micelles.

Keywords: detergent effect, oil films, solutions, surfactants, viscosity, enthalpy, entropy.

References

1. Standard ST-07.1-00-00-02. Poryadok provedeniya laboratornykh i opytnopromyslovykh ispytaniy khimicheskikh reagentov dlya primeneniya v protsessakh dobychi i podgotovki nefiti i gaza [The Procedure for Carrying Out Laboratory and Pilot-Field Testing of Chemical Reagents for Use in the Processes of Oil and Gas Production and Treatment]. Ufa, No. 53r of JSOC Bashneft, 13.02.2013. 83 p.
2. Babalyan G.A., Levi B.I., Tumasyan A.B., Khalimov E.M. *Razrabotka neftyanykh mestorozhdeniy s primeneniem poverkhnostno aktivnykh veshchestv* [Development of Oil Fields]. Moscow, Nedra, 1983. 216 p.
3. Revizsky Yu.V., Dyblenko V.P. *Issledovanie i obosnovanie mekhanizma nefteotdachi plastov s primeneniem fizicheskikh metodov* [Research and Substantiation of the Mechanism of Oil Recovery Using Physical Methods]. Moscow, Nedra, 2002. 317 p.
4. Semikhina L.P., Shtykov S.V., Karelin E.A. Issledovanie prigodnosti reagentov dlya khimicheskikh metodov zavodneniya po ikh sposobnosti otmyvat' plenki nefiti [Study of the Suitability of Reagents for Chemical Methods of Waterflooding According to Their Ability to Launder Oil Films]. Available at: http://ogbus.ru/issues/5_2015/ogbus_5_2015_p236-256_Semikhina_LP_ru.pdf/news/2015_5/ (accessed 23.11.2017).
5. Semikhina L.P., Shtykov S.V., Karelin E.A., Pashnina A.M. [The Effect of Temperature on the Ability of Aqueous Solutions of Reagents to Wash Oil from the Surface of a Solid]. *Bulletin of TSU*, 2015, vol. 1, no. 3, pp. 39–51. (in Russ.)
6. Frenkel' Ya.I. *Kineticheskaya teoriya zhidkostey* [Kinetic Theory of Liquids]. Leningrad, Science Publishing House, 1975. 502 p.
7. Yakimchuk O.D., Issledovanie moyushchego deystviya kompozitsiy na osnove alkilbenzol-sul'fonata natriya. Avtoreferat dis. khim. nauk. [Investigation of the Washing Action of Compositions Based on Sodium Alkylbenzene Sulfonate: Abstract of Dis. Chemical of Science]. St. Petersburg, 2004. 159 p.
8. Semikhina L.P., Pashnina A.M., Kovaleva I.V., Semikhin D.V. [Effect of Temperature and Shear Stress on the Rheological Properties of Oil Disperse Systems]. *Bulletin of TSU. Ser. Physical and mathematical modeling. Oil, gas, energy*, 2018, vol. 4, no. 3, pp. 36–52.
9. Kirsanov E.A., Matveenkov V.N. *Nen'yutonovskoe povedenie strukturirovannykh sistem* [Non-Newtonian Behavior of Structured Systems] Moscow, TECHNOSPHERA, 2016. 384 p.
10. Malkin A.Ya. *Reologiya: kontseptsii, metody i prilozheniya* [Rheology: Concepts, Methods and Applications]. Toronto, ChemTec, 2012. 510 p.
11. Uriev Naum B. *Tekhnologiya dispersnykh sistem i materialov: fiziko-khimicheskaya dinamika strukturoobrazovaniya i reologiya* [Technology of Dispersed Systems and Materials: Physicochemical Dynamics of Structure Formation and Rheology]. Germany, Wiley-VCH, 2016. 192 p. DOI: 10.1002/9783527806195.
12. Rogachev M.K. *Reologiya nefiti i nefteproduktov: uchebnoe posobie* [Rheology of Oil and Oil Products: a Tutorial]. Ufa, Publishing house UGNTU, 2000. 89 p.
13. Zadymova N.M., Skvortsova Z.N., Traskin V.Yu. [Heavy Oil as an Emulsion: Composition, Structure, Rheological Properties]. *Kolloidnyy zhurnal [Colloid Journal]*, 2016, vol. 78, no. 6. pp. 675–687. (in Russ.)
14. Evdokimov I.N., Eliseev N.Yu. [Features of the Viscous Flow of Liquid Hydrocarbon Media with a High Content of Tar-Asphaltene Substances]. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 1999, no. 6, pp. 32–34. (in Russ.)
15. Glasstone S., Laidler K.J., Eyring H. *Teoriya skorosti protsessa* [The Theory of Rate Process]. New York and London, Princeton University, 1941. 584 p.
16. Kondrasheva N.K., Boytsova A.A. [Investigation of the Quasitermodynamic Activation Parameters of Viscous Flow of Multicomponent Hydrocarbon Systems]. *Advances in chemistry and chemical technology*, 2017, vol. 31, no. 4, pp. 16–18. (in Russ.)
17. Kondrasheva N.K., Boytsova A.A. [Analysis and Comparison of the Structural-Mechanical Properties and Thermodynamic Characteristics of the Activation of a Viscous Flow of Oil Disperse Systems of Curious Nature]. *Proceedings of the St. Petersburg State Institute of Technology*, 2018, no. 44(70), pp. 128. (in Russ.)

18. Kondrasheva N.K., Baitalov F.D., Boytsova A.A. [Comparative Evaluation of the Structural and Mechanical Properties of Heavy Oils in the Timan-Pechora Province]. *Zapiski Gornogo instituta* [Zapiski Mining Institute], 2017, vol. 225, pp. 320–329. (in Russ.)

19. Ganeeva Yu.M., Yusupova T.N., Romanov G.V. [Asphaltene Nanoaggregates: Structure, Phase Transformations, Influence on the Properties of Oil Systems]. *Uspekhi khimii* [Successes of Chemistry], 2011, vol. 80, no. 10, pp. 1034–1050. (in Russ.)

20. Lange K.R. *Poverkhnostno-aktivnye veshchestva. Sintez, svoystva, analiz i primeneniye* [Surfactants. Synthesis, Properties, Analysis and Application]. St. Petersburg, Profession Publishing House, 2004. 240 p.

Received 5 December 2018

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Кинетические и термодинамические параметры взаимодействия водных растворов поверхностно-активных веществ с нефтяными пленками / Л.П. Семихина, С.В. Штыков, Е.А. Карелин и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2019. – Т. 11, № 1. – С. 5–17. DOI: 10.14529/chem190101

FOR CITATION

Semikhina L.P., Shtykov S.V., Karelin E.A., Kovaleva I.V., Tarasova E.V. Kinetic and Thermodynamic Parameters of Interaction Between Aqueous Solutions of Surfactants and Oil Films. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2019, vol. 11, no. 1, pp. 5–17. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem190101
