

УДК 532.64 : 661.185

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НЕКОТОРЫХ  
МАСЛОРАСТВОРИМЫХ ПАВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ  
В НЕФТЯНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ, НА ВРЕМЯ ЖИЗНИ КАПЕЛЬ  
НА ПЛОСКОЙ ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ**

*Огнёва Л. Г., Чакърова С. К., Шалыт С. Я.,  
Трайков Т. Т., Ивандв И. Б.*

Исследовано влияние маслорастворимых ПАВ — некоторых солей высших жирных кислот трехвалентных металлов — на гидродинамический эффект вытекания пленки, полученной при сближении элементарной капли с плоской поверхностью раздела фаз вода — масло. Изучены два типа систем в зависимости от того, где растворено ПАВ — в дисперсионной среде или в дисперсной фазе.

Теория процесса утоньшения плоскопараллельных эмульсионных пленок, развитая в [1], была обобщена с учетом влияния ПАВ в работе [2]. Главный вывод этой работы состоит в том, что существует большая разница в процессе утоньшения пленки в зависимости от того, где растворено ПАВ — в дисперсионной среде или в дисперсной фазе. Если ПАВ растворено в дисперсионной среде, т. е. находится в тонкой пленке, оно оказывает сильное тормозящее действие вытеканию жидкости из пленки; влияние вязкого течения в капле несущественно, и пленка ведет себя как пенная (скорость утоньшения  $V$  порядка рейнольдсовой  $V_0$  даже в тех случаях, когда концентрация ПАВ очень мала). Во втором случае наличие ПАВ вообще не оказывает никакого влияния на вытекание и скорость утоньшения такая, как и в отсутствие ПАВ в системе. Пленка утоньшается с большой скоростью, присущей таким системам [1]. Этот эффект был проверен экспериментально в работе [3], где было установлено, что время жизни пленок без ПАВ мало ( $\sim 1$  с) и практически не зависит (при одинаковых других условиях) от добавления в дисперсную фазу ПАВ даже в очень больших количествах. Было также показано, что наличие ПАВ в тонкой пленке даже при малых концентрациях снижает экспериментально измеренную скорость вытекания до значения рейнольдсовой  $V_0$ . В результате время жизни таких пленок оказывается примерно на два порядка больше по сравнению с чистыми от ПАВ эмульсионными пленками. На основании установленного эффекта было предложено возможное объяснение правила Банкрофта [4] и дана критика широко распространенной теории Дейвиса [5]. В отличие от [3] проведенное в [6] экспериментальное исследование имело в качестве объекта не модельные плоские пленки, образованные в капилляре, а пленки, полученные при сближении отдельной капли с плоской жидкой поверхностью. Работа проводилась с водорастворимыми ПАВ. Влияние этих ПАВ на утоньшение пленок исследовано в двух случаях, когда они присутствуют либо в дисперсионной среде, либо в дисперсной фазе, т. е. в капле. Полученные в [6] экспериментальные результаты убедительно показывают, что время жизни (соответствующее скорости вытекания) эмульсионных пленок значительно зависит от растворимости ПАВ. В первом случае, когда ПАВ растворимо в дисперсионной среде, время жизни капель большое и определяется свойствами и концентрацией ПАВ. Во втором случае, когда ПАВ растворимо только в дисперсной

фазе, время жизни капель мало и практически не зависит от присутствия ПАВ в системе.

В отличие от [6], где изучены преимущественно водорастворимые ПАВ, в данной работе в качестве объектов исследования выбраны малорастворимые ПАВ — некоторые соли высших жирных кислот трехвалентных металлов, которые имеют большое значение в нефтяной промышленности. Свойства этих ПАВ в эмульсионных системах ранее изучались авторами [7—10], при этом основное внимание уделялось структурно-механическим свойствам ПАВ на границе раздела фаз вода—мас-

Влияние концентрации  $c$  малорастворимых ПАВ на время жизни ( $\tau_{м/в}$  и  $\tau_{в/м}$ ) эмульсионных пленок

ПАВ	$c, \%$	$\tau_{м/в}, с$	$\tau_{в/м}, с$
Fe-димыло СЖК	0,0003	1,8	2,3
	0,003	2,6	15,0
	0,03	2,9	42,5
	0,3	3,0	91,6
	0,5	3,5	210,2
	1,0	4,0	$\infty$
Сг-димыло СЖК	0,0003	1,2	3,2
	0,003	1,3	11,5
	0,03	1,6	22,3
	0,3	1,8	49,0
	0,5	2,0	54,0
	1,0	2,5	$\infty$
Al-димыло СЖК	0,0003	0,9	12,3
	0,003	1,1	55,2
	0,03	1,4	$\infty$

ло. В данной работе исследовано влияние ПАВ на гидродинамический эффект вытекания пленки для двух типов систем: вода — масло и масло — вода.

Эмульсионные пленки образуются при сближении капли с плоской поверхностью. Техника эксперимента описана в [6]; в соответствующей ячейке с заранее сформированной в ней жидкой поверхностью раздела фаз вода — масло через специальное отверстие выкапывается капля в соответствующую фазу. Затем под действием подъемной силы капля поднимается (для масляных капель в воде) или опускается (для водных капель), пока не приблизится к поверхности раздела фаз. За время жизни элементарных капель принимается время от момента сближения капли с поверхностью раздела до момента коалесценции. Объем капель, контролируемый микровинтом, был всегда 0,02 мкл, что соответствует радиусу капли 0,78 мм.

Используемые ПАВ — железные, алюминиевые и хромовые мыла синтетических жирных кислот фракции  $C_{17}$ — $C_{20}$  — были синтезированы по реакции обмена и очищены от примесей экстрагированием метиловым спиртом и гексаном. Эти ПАВ были выбраны из-за их растворимости преимущественно в масляной фазе. Одной из причин такого выбора является также тот факт, что теория [2] развита только для случая, когда ПАВ присутствует в одной из фаз.

В качестве основного компонента масляной фазы использовали бензол, а в качестве компонента водной фазы — дистиллированную воду, которая тщательно очищалась от ПАВ.

Для уменьшения электростатического расклинивающего давления водная фаза всегда содержала электролит — 0,1 моль/л NaCl. Все эксперименты были проведены при  $20 \pm 0,1^\circ$ .

Основные результаты исследования представлены в таблице, где показано влияние концентрации различных маслорастворимых ПАВ на время жизни  $\tau_{м/в}$  и  $\tau_{в/м}$  соответственно прямых (водных) и обратных (бензолных) эмульсионных пленок. Даны средние времена жизни, вычисленные на основании 50 определений. Время жизни жидких пленок является важной характеристикой, прямо связанной со стабильностью пен и эмульсий [11]. Кроме этого, на основании времени жизни капель можно сделать вывод о кинетике утоньшения пленок, так как было показано [3, 12], что критические толщины прорыва для двух типов пленок М/В и В/М имеют близкие значения —  $\sim 3 \cdot 10^{-6}$  см.

Поэтому практически можно пренебречь зависимостью критической толщины от концентрации и использовать время жизни в качестве критерия скорости утоньшения.

В случае, когда ПАВ растворимо в дисперсной фазе, гидродинамическая теория дает следующее выражение для скорости утоньшения:

$$V/V_0 = 1 + 1/(\epsilon^l + \epsilon^f) \quad V_0 = 2h^3 \Delta P / 3\mu^* R^2$$

где  $V_0$  — рейнольдсова скорость утоньшения, соответствующая пленке, заключенной между твердыми, плоскими круглыми поверхностями,  $h$  и  $R$  — соответственно толщина и радиус пленки,  $\mu^*$  — вязкость,  $\Delta P$  — движущая сила, отнесенная к единице площади пленки.

Величина

$$\epsilon^l = \left( \frac{2}{3B^{3/2}\mu^*} \right) [\rho\mu h (V - V_0)^{1/2}]$$

учитывает тормозящее действие вязких сил в капле на вытекание. Величина  $\epsilon^l$  растет с уменьшением концентрации ПАВ (из-за того, что  $V$  при этом увеличивается), но даже при  $C_0^* = 0$  ( $\epsilon^f = 0$ )  $\epsilon^l \leq 10^{-3} \ll 1$ , так что  $V/V_0 \approx 1 + 1/\epsilon^l \gg 1$ .

Величина

$$\epsilon^f = \frac{-(\partial\sigma/\partial c_0^*)/\Gamma}{3\mu^* D^* [1 + (2D_s/D^*h) (\partial\Gamma/\partial c_0^*)]}$$

учитывает тормозящее действие ПАВ на вытекание; даже при ничтожно малых концентрациях ПАВ ( $\sim 10^{-5}$  моль/л)  $\epsilon^f$  становится равным примерно единице, что соответствует сильному тормозящему воздействию [2, 3].  $D^*$  и  $D_s$  — коэффициенты объемной и поверхностной диффузии ПАВ,  $\Gamma$  — поверхностная концентрация,  $\mu$  и  $\rho$  — вязкость и плотность жидкости в капле,  $C_0^*$  — равновесная концентрация в дисперсионной среде, а  $B$  слабо зависящий от  $h$  коэффициент ( $\approx 3$ ).

Приведенные в таблице данные подтверждают основные выводы, сделанные в [2]. В случае, когда ПАВ растворено в пленке, оно оказывает сильно тормозящее вытеканию действие и с увеличением концентрации ПАВ  $c_0^*$  скорость утоньшения уменьшается. Это приводит к увеличению времени жизни элементарных капель на плоской границе раздела фаз вода — масло, что подтверждается результатами таблицы.

С другой стороны, при больших концентрациях  $\epsilon^f \gg 1$  и скорость утоньшения должна стремиться к граничному значению  $V_0$ . Поэтому при относительно больших концентрациях при сохранении постоянства остальных параметров скорость утоньшения не должна увеличиваться после достижения определенной концентрации. К сожалению, установление этого эффекта затруднено, так как при высоких концентрациях поверхностное натяжение  $\sigma$  значительно падает, что изменяет некоторые параметры системы. Радиус пленки увеличивается с падением  $\sigma$ , вслед-

стве чего наблюдается уменьшение скорости вытекания. Трудно оценить, что в большей степени увеличивает время жизни при больших концентрациях ПАВ: увеличение  $\epsilon^l$  или увеличение радиуса  $R$ . Важный результат, который является следствием развитых в [2] представлений, что ничтожно малые концентрации ПАВ оказывают сильно тормозящее вытеканию воздействие и увеличивают на несколько порядков время жизни эмульсионных пленок. Из наших данных следует, что при очень высоких концентрациях ПАВ время жизни элементарных капель на плоской границе раздела становится неограниченно большим. Этот эффект не может быть объяснен на основе гидродинамической теории.

Как было показано ранее [7—10], при этих концентрациях мыл поливалентных металлов СЖК на границе раздела вода — масло образуются толстые, структурированные пленки, создающие структурно-механический барьер, обеспечивающий устойчивость таких систем.

В этих случаях, однако,  $\Delta P \rightarrow 0$ ,  $V \rightarrow 0$  и  $\tau \rightarrow \infty$  и термодинамический фактор начинает играть существенную роль. Так как нашей целью было изучение чисто гидродинамического эффекта, мы ограничились исследованием в области низких концентраций, где влиянием термодинамического барьера по сравнению с гидродинамическим можно пренебречь. Эти соображения и определили область исследованных нами концентраций.

Картина меняется, когда ПАВ находится в капле. Из таблицы видно, что в этом случае время жизни изменяется незначительно с повышением концентрации ПАВ и примерно такое же, как и в отсутствие ПАВ в системе. Это подтверждает выводы, сделанные в [2]; в этом случае  $V/V_0 = 1 + 1/\epsilon^l \gg 1$  (так как  $\epsilon^l \ll 1$ ) и скорость утоньшения не зависит от концентрации ПАВ. Небольшое увеличение времени жизни при росте  $c_0$  может быть объяснено, как это указывалось выше, влиянием  $\sigma$  на радиус пленки. Однако, как видно из таблицы, этот эффект несуществен. Важный результат, полученный в этом случае заключается в том, что наличие ПАВ в капле практически не влияет на время жизни эмульсионных пленок, образованных при сближении капли с плоской поверхностью. Поэтому несмотря на наличие ПАВ, стабильность таких пленок очень низкая (такая же, как и в отсутствие ПАВ в пленке) и время их жизни  $\sim 1$ — $2$  с. Этот результат также подтверждает выводы работы [2], сделанные для таких систем, и находится в хорошем соответствии с экспериментальными данными работы [3].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ivanov I. B., Traykov T. T. *Int. J. Multiphase Flow*, 1976, v. 2, № 4, p. 397.
2. Traykov T. T., Ivanov I. B. *Int. J. Multiphase Flow*, 1977, v. 3, № 5, p. 471.
3. Traykov T. T., Manev E. D., Ivanov I. B. *Int. J. Multiphase Flow*, 1977, v. 3, № 5, p. 485.
4. Bancroft W. D. *J. Phys. Chem.*, 1913, v. 17, p. 544.
5. Davies J. T. *Proc. 2 Int. Conf. Surface Activity*, 1957, v. 1, p. 426.
6. Чакърова С. К., Трайков Т. Т., Иванов И. Б. *Годишник на ВПИ (природо-математический факультет) Шумен*, 1978, т. 4, с. 85.
7. Мухин Л. К., Шалыт С. Я., Огнева Л. Г. В кн.: VII Межд. конгр. по ПАВ. М.: Внешторгиздат, 1976, с. 941.
8. Mukhin L., Shalyt S., Ogneva L. *Proc. Int. Conference Colloid and Surface Sci.*, Budapest, 1975, v. 1, p. 339.
9. Мухин Л. К., Шалыт С. Я., Огнева Л. Г., Казакова И. И. *Proc. IV International Tagung über Grenzflächen Active Stoffe*, Abn. Akad. Wiss., DDR, 1976, № 1, p. 757.
10. Огнева Л. Г., Платиканов Д. Н., Шалыт С. Я. *Коллоидн. ж.*, 1982, т. 44, № 3, с. 499.
11. Biswas B., Haydon D. A. *Kolloid-Z.*, 1962, v. 185, № 1, S. 31.
12. Зонтаг Г., Штрэнге К. *Коагуляция и устойчивость дисперсных систем*. Л.: Химия, 1973, с. 150.

Московский институт нефтехимической и газовой промышленности им. И. М. Губкина  
Высший педагогический институт, Шумен, НРБ

Поступила в редакцию  
8.VII.1982

INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF SOME LOW-SOLUBLE SURFACTANTS  
USED IN THE PETROLEUM INDUSTRY, ON THE LIFE OF ELEMENTARY DROPLETS  
ON THE FLAT INTERFACE

*Ogneva L. G., Chak'rova S. K., Shalyt S. Ya., Traikov T. T., Ivanov I. B.*

Summary

One has investigated the influence of low-soluble surfactants — some salts of higher fatty acids of three-valent metals — on the hydrodynamic effect of the flowing out of the film obtained when an elementary droplet approaches to the water-oil flat interface. One has investigated two types of systems depending on where the surfactant was dissolved, whether in the dispersion medium or in the dispersion phase.