

УДК 532.5;532.135;544.773

ДИНАМИЧЕСКОЕ ЗАПИРАНИЕ И РЕОЛОГИЯ ДИСПЕРСИЙ ПРИ ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ¹

Ахметов А. Т.^{*,**}, Мавлетов М. В.^{**}, Валиев А. А.^{*,**}

^{*}Институт механики УНЦ РАН, Уфа

^{**}Центр «Микро- и наномасштабная динамика дисперсных систем»,
БашГУ, Уфа

Аннотация. При течении в микроканале обратной водоуглеродородной эмульсии, обнаруживается эффект динамического запираания. Суть эффекта состоит в том, что течение эмульсии через участок микроканала со временем прекращается, несмотря на постоянно действующий перепад давления. Отличием данной работы от предыдущих является, что для экспериментов была приготовлена эмульсия из простых химических элементов. Для визуализации структуры, образующейся в капилляре после запираания, в дисперсную фазу была введена флуоресцирующая компонента. Изучено и проведено сравнение реологических свойств эмульсии и образованной из неё при фазовом переходе суспензии.

1. Введение

Течение дисперсий жидкость–жидкость является одним из интересных разделов гидродинамики, при малых размерах дисперсной фазы такие системы представлены в виде эмульсий. Водоуглеродородные эмульсии широко используются в различных процессах при добыче нефти, например, для глушения скважин

¹Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Министерства образования и науки РФ (11.G34.31.0040), Программы фундаментальных исследований ОЭММПУ «Механика неоднородных жидкостей в полях внешних сил», Гранта Президента РФ для государственной поддержки ведущих научных школ НШ-4381.2010.1 «Динамические процессы в многофазных системах»

и потокоотклоняющих технологиях [1]. Эмульсии сохраняют свою текучесть даже при очень высоких концентрациях дисперсной фазы, в отличие от суспензий [2].

При обработке, перемешивании, хранении и транспортировке эмульсий требуется знать их реологические свойства [3]. Поэтому важно располагать качественными экспериментальными данными. Следует отметить, что разные методы измерения вязкости дают различающиеся результаты, это обусловлено различием распределения дисперсии вблизи твердой поверхности при отличающихся условиях течения. В микроканалах проявляются новые свойства, обусловленные изменением масштаба. Представляет особый интерес течение эмульсий из простых химических соединений, индивидуальных углеводов, использование флуоресцирующих добавок позволяет определить перераспределение дисперсной и дисперсионной фаз при физико-химических превращениях [4]. В случае обратных эмульсий можно использовать фазовый переход первого рода [5] для сравнения с реологическими свойствами с тождественной ей суспензией.

Существование стабильной эмульсии с простой химической формулой составляющих компонентов позволит всесторонне изучить поведение эмульсий в различных экспериментальных исследованиях, что представляет огромный фундаментальный интерес. Мы попытались ответить на два вопроса: будет ли наблюдаться эффект динамического запираания при течении химически чистых эмульсий и из чего состоят компоненты четочной структуры в капилляре после наступления запираания.

2. Течение эмульсии из простых химических соединений через микроканал

Для исследования течения в микроканалах была выбрана эмульсия на основе простых химических соединений: дистиллированная вода (74%) и углеводородная фаза из индивидуального углеводорода — декан (22%) с эмульгатором SPAN 80 (4%), уточним в углеводородной фазе доля эмульгатора 4/26 (15,4%).

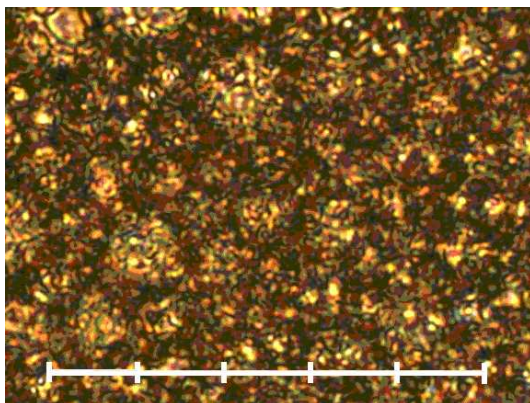


Рис. 1. Микрофотография эмульсии В/М из простых химических соединений, длина белой линии соответствует 100 мкм

Полученная обратная эмульсия (В/М) обладает хорошей статической и динамической устойчивостью. Структура полученной эмульсии изучалась под микроскопом (рис. 1), характерный размер микрокапель воды 1 мкм.

Чтобы разобраться с преобразованием фаз в капилляре мы добавили в дистиллированную воду флуоресцирующий краситель 0,1% (по массе от количества воды), который светится при освещении ультрафиолетом. В углеводородной фазе флуоресцеин не растворялся и свечение под ртутной лампой не проявлялось. Предварительно была выбрана оптимальная концентрация в диапазоне 0,01–1% . При заполнении капилляров водным раствором флуоресцеина и освещении ультрафиолетовым источником было выявлено, что оптимальной является концентрация 0,1% . Дальнейшее увеличение количества флуоресцеина не приводило к существенному изменению светимости.

Исходный раствор декана со SPAN 80, водный раствор флуоресцеина и полученная обратная эмульсия были введены в 100 микронный капилляр. Сравнительная картина изображений, полученных при коническом освещении кольцевым источником света от галогенной лампы на темном фоне, приведена на рис. 2.

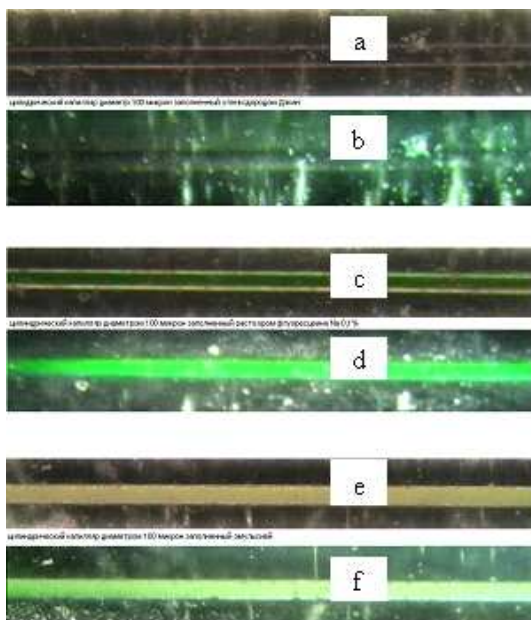


Рис. 2. Капилляр, заполненный эмульсией (e, f) или её компонентами (декан со Span 80 — a, b; вода с флуоресцеином — c, d; под микроскопом при освещении кольцевым галогеновым источником — a, c, e и ультрафиолетовым светом — b, d, f

Углеводородная фаза прозрачна при любом освещении, вода с добавкой флуоресцеина ярко светится в ультрафиолете, эмульсия рассеивает свет в обоих типах освещения, в ультрафиолете свечение флуоресцеина в каплях воды вносит свой зеленоватый оттенок. При освещении ультрафиолетом (рис. 2(b, d, f)) на темном фоне углеводородная фаза по-прежнему прозрачна, водный раствор флуоресцеина ярко светится (флуоресцирует), эмульсия — флуоресцирует и рассеивает, но не так ярко.

Изучение особенностей течения эмульсий в микроканале проводилось на установке с электронными весами, сопряжённых с компьютером, для измерения расхода структура потока в капилляре наблюдалась под микроскопом и фиксировалось на видео.

Эмульсия подавалась через подводящие трубки при постоянном перепаде давления в стеклянный капилляр, по полиэтиленовым трубкам поступала на весы. Регистрация прошедшего объема пересчитывалась по показаниям электронных весов (дискретность весов 0,1 мг), отсчет велся с интервалом 10 с. В приведенной зависимости (рис. 3) на начальном участке видны отдельные точки, по мере уменьшения расхода точки сливаются и выглядят как сплошная линия, объемный расход соответствует тангенсу угла наклона кривой. В течении 600 с расход был постоянным эмульсия текла с усредненной по сечению скоростью 450 мм/с при скорости деформации сдвига $3,5 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$. На этом участке поведение эмульсии описывается её реологическими свойствами.

После десятой минуты расход начинает уменьшаться и обнаруживается эффект динамического запираания, который заключается в том, что движение жидкости, несмотря на постоянно действующий перепад давления, со временем практически полностью прекращается [5]. Более детальное изучение структуры потока дисперсной системы под микроскопом обнаруживает, что на самом деле течение прекращается не полностью, а уменьшается со временем более чем на 3 порядка, поэтому обнаруженное явление было названо эффектом динамического запираания [6]. Под микроскопом хорошо видно, что после перехода в состояние запираания происходит постоянное трансформирование эмульсии (рис. 4). Благодаря использованию флуоресцирующего красителя стало ясно, что тёмные зоны на микрофотографии соответствуют углеводородной фазе.

Реологические свойства эмульсии измерялись на ротационном вискозиметре ThermoScientific HAAKE MARS III с системой двойной конус. Полученные экспериментальные точки (рис. 5) для напряжения сдвига с большой достоверностью аппроксимируются степенной функцией $\tau = k\dot{\gamma}^n$, где k — индекс консистенции; n — показатель неньютоновского поведения, модель жидкости Оствальда–де Ваале [7].

Для модели жидкости Оствальда–де Ваале были проведены расчеты течения через цилиндрический канал радиуса R , длиной

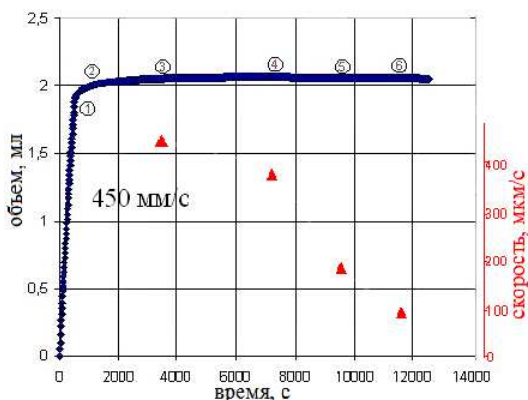


Рис. 3. Зависимость объема водоуглеводородной эмульсии, протекающей через капилляр ($d = 100$ мкм, $l = 2$ см) при постоянном перепаде давления $\Delta P = 200$ кПа, от времени. Справа приведена ордината скорости

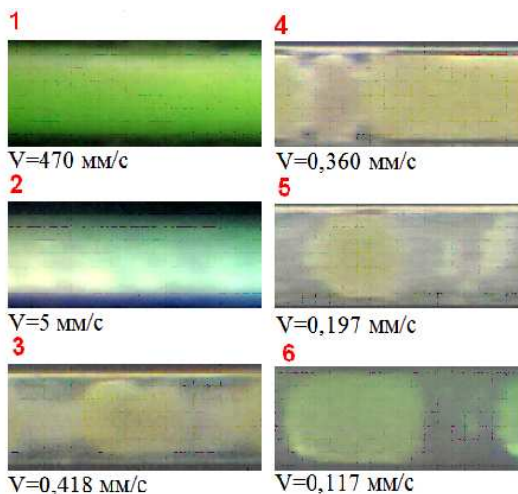


Рис. 4. Структура эмульсии в микроканале в различные моменты времени. Цифры соответствуют точкам на графике

l при перепаде давления ΔP объёмного расхода по известной формуле:

$$Q = \frac{n}{3n + 1} \pi R^{\frac{3n+1}{n}} \left(\frac{\Delta P}{2kl} \right)^{\frac{1}{n}}. \quad (1)$$

Значение расхода получилось равным 3,6 мкл/с, что соответствует средней по сечению скорости 455 мм/с. Расчеты, проведенные по формуле (1), через цилиндрический микроканал, удовлетворительно согласуются с результатами измерений на капиллярной трубке (450 мм/с), где скорость деформации сдвига значительно превышает диапазон измерений на вискозиметре.

В оставшейся части эмульсии в течении двух суток происходило осаждение дисперсной фазы, коалесценции микрокапель не произошло, в верхней части остается прозрачная углеводородная фаза (декан со SPAN 80). По приведенным оценкам концентрация в осевшей части эмульсии возросла до 92%. С нею провели эксперимент по течению в микроканале при тех же параметрах и изучению реологических свойств в несколько большем диапазоне скоростей деформации сдвига. В двух проведенных экспериментах течение через отрезок микроканала при постоянном перепаде давления переходит в состояние запираания за время, сопоставимое с исходной эмульсией (рис. 6, 7). Эта эмульсия более вязкая и расход на начальном участке несколько ниже 2,5 мкл/с, что соответствует усредненной по сечению скорости 320 мм/с. Структура эмульсии в капилляре в состоянии запираания при такой высокой концентрации несколько иная, в ней значительно меньше выделившейся углеводородной фазы (рис. 8(1–3)). Так же, как и прежде, в состоянии запираания происходит замедление движения в капилляре.

В следующем эксперименте при тех же параметрах условий течения расход почти такой же (2,4 мкл/с), запираание наступило чуть раньше (рис. 7), в состоянии запираания скорость движения продолжает уменьшаться, количество выделившейся углеводородной фазы тоже незначительно (рис. 8(4–5)). На 1355 секунде на 80 секунд было сброшено давление, далее оно бы-

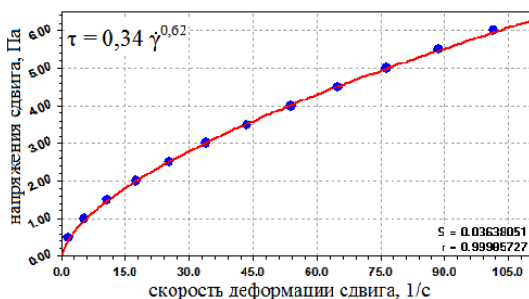


Рис. 5. Зависимость касательного напряжения от скорости деформации сдвига для эмульсии с концентрацией 74%

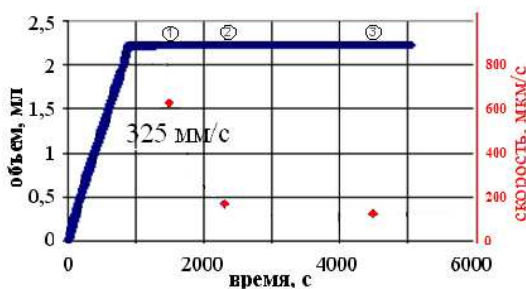


Рис. 6. Зависимость объема водоуглекислотной эмульсии, протекающей через капилляр ($d = 100$ мкм, $l = 2$ см) при постоянном перепаде давления $\Delta P = 200$ кПа, от времени. Справа приведена ордината скорости

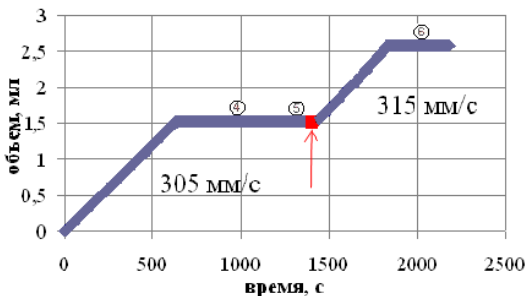


Рис. 7. Зависимость объема водоуглекислотной эмульсии, протекающей через капилляр ($d = 100$ мкм, $l = 2$ см) при постоянном перепаде давления $\Delta P = 200$ кПа, от времени

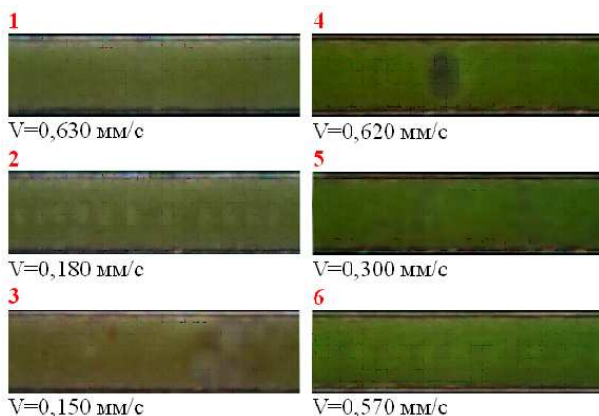


Рис. 8. Структура эмульсии в микроканале в различные моменты времени. Цифры соответствуют точкам на графиках рис. 7(8)

ло восстановлено. Течение возобновилось с расходом 2,5 мкл/с с незначительно увеличившимся расходом, что может быть отчасти обусловлено погрешностью повторной установки давления (1 кПа). Скорость течения в микроканале составляла 305 мм/с, после запираания падает на 2,5 порядка, со временем продолжает уменьшаться. Количество выделившейся углеводородной фазы также незначительно (рис. 8, 6).

Возобновление течения после сброса давления говорит о хрупкости образующейся структуры, как мы предполагаем, у входа в микроканал, её образовании и существовании за счет напора давления, что в какой-то мере обосновывает, выбранный термин — «динамическое запираание». Полученный эффект динамического запираания при течении эмульсий из простых химических соединений говорит о фундаментальности обнаруженного эффекта.

Реологические свойства высококонцентрированной эмульсии с большой степенью достоверности описывается моделью жидкости Оствальда-де Ваале (рис. 9). Расчет для величины рас-

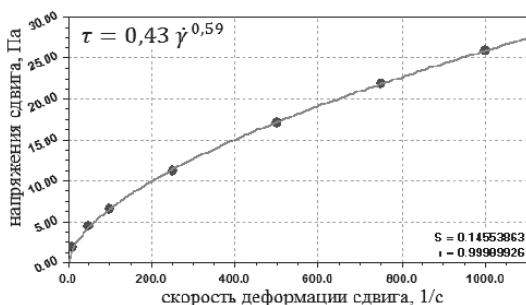


Рис. 9. Зависимость касательного напряжения от скорости деформации сдвига для эмульсии с концентрацией 92%

хода через цилиндрический микроканал, проведенный по формуле (1), даёт значение 3,85 мкл/с, что соответствует скорости 490 мм/с, в то время как измеренная, средняя по сечению — 320 мм/с ($\dot{\gamma} = 2,5 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$), что на 1/3 меньше. По всей видимости, это обусловлено большим соприкосновением наноразмерных оболочек микрокапель из ПАВ со стенками, по сравнению со случаем меньшей концентрации, различием во взаимодействиях с металлической и стеклянной поверхностями.

3. Реология эмульсии и суспензии с тождественным составом

На традиционный вопрос каково различие в реологических свойствах дисперсий с дисперсной средой из жидких капель и из твердых шаров с одинаковым распределением по размерам, нам представляется, можно ответить, если капли, в нашем случае водные, заморозить.

При замораживании весовая концентрация эмульсий В/М (отношение веса дисперсной фазы — воды к весу дисперсионной — углеводородной фазы) не изменяется. Однако, структурный состав и реология в большей степени определяются объемными соотношениями, которые при фазовых переходах претерпевают изменения. Рассмотрим насколько они существенны.

Объемный коэффициент расширения α при фазовом переходе воды — замерзании капель, равен 1,084, но для нахождения объемных концентраций удобнее воспользоваться табличными данными по плотности воды и льда в диапазоне использованных нами температур $20^{\circ}\text{C} \div -5^{\circ}\text{C}$. Итак для дисперсии с весовой концентрацией водной фазы 30% с учетом плотности дизельного топлива (840 кг/м^3) при различных температурах объемная концентрация будет равна: $20^{\circ}\text{C} - 26,50\%$; $5^{\circ}\text{C} - 26,47\%$; $0,01^{\circ}\text{C} - 26,47\%$; после фазового перехода: $0^{\circ}\text{C} - 28,20\%$, $-5^{\circ}\text{C} - 28,18\%$; $-10^{\circ}\text{C} - 28,15\%$. В эмульсии и суспензии изменение объемной концентрации от температуры не превышает 2%, при фазовом переходе 6%, а между объемными концентрациями эмульсии при 20°C и суспензией при -10°C даже меньше 5,9% за счет коэффициентов расширения от температуры воды и льда. Здесь мы пренебрегли температурным расширением органической фазы и её изменением плотности при добавлении ПАВ.

Для эксперимента использована обратная эмульсия В/М с составом: вода дистиллированная — 60%, углеводород — 40% (дизельное топливо зимнее — 36%, эмульгатор RICHMOLE EMULGATOR 700 — 4%). Из этой эмульсии путем разбавления углеводородной фазой (дизельного топлива 90%, эмульгатора 10%) мы получили образцы эмульсий с концентрацией по воде 50%, 40% и 30%. Четыре образца эмульсий всасывались в шприцы, герметизировались и помещались в морозильную камеру. Оказалось, что образовавшаяся суспензия при концентрации 30% обладает текучестью, суспензии с более высокими концентрациями вели себя почти как твердое тело.

При помощи вискозиметра ThermoScientific HAAKE MARS III с системой двойной конус были проведены измерения касательного напряжения в дисперсии при различных скоростях деформации сдвига в диапазоне температур $20^{\circ}\text{C} \div -5^{\circ}\text{C}$ (рис. 10). С удивительной достоверностью как для эмульсий, так и для полученной из неё суспензии, данные измерений аппроксимируются степенной функцией $\tau = k\dot{\gamma}^n$, реологическое поведение и эмульсии и суспензии соответствует модели жидкости Остваль-

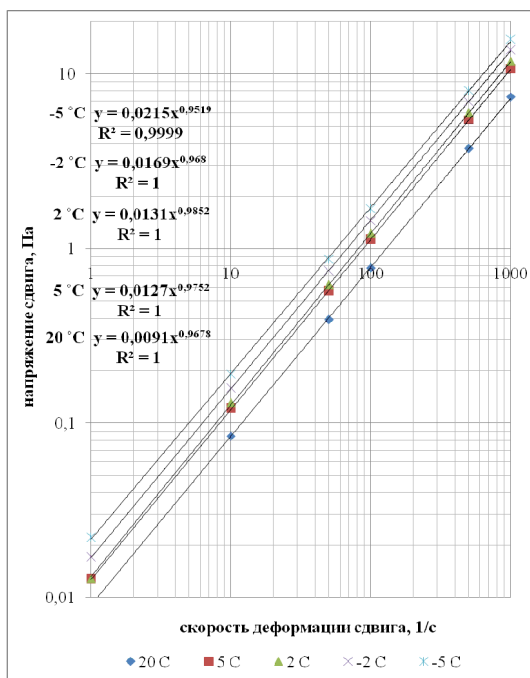


Рис. 10. Зависимость касательного напряжения от скорости деформации сдвига при различных температурах

да-де Ваале. Параметры функций и степень достоверности приведены на рис. 10. Аналогичные измерения для несущей фазы (углеводород с эмульгатором) с той же степенью достоверности приводят к модели ньютоновской жидкости.

Анализ зависимости коэффициента консистенции k от температуры (рис. 11) показывает, что при 0°C она сильно изменяется, что хорошо видно при использовании линейных аппроксимаций. Зависимость показателя степени от температуры даёт ещё более яркое различие, которое связано с переходом от эмульсии к суспензии. Здесь, конечно, возникает вопрос, почему при приближении к нулю градусов со стороны положительных и отрицательных температур, показатель степени приближает-

ся к единице, реологические свойства среды становятся ближе к ньютоновской жидкости? Для твёрдой фазы при приближении к 0°С, по всей видимости, раскрепощаются молекулы ПАВ в оболочке, что изменяет условия прилипания на границе с твёрдыми шариками и ослабляет влияние дисперсности на вязкие свойства. Для объяснения тенденции изменения реологии эмульсий к ньютоновской жидкости по мере приближения к точке фазового перехода, прежде всего, необходимо выяснить различие в свойствах наномасштабных оболочек микрокапель воды при различных температурах.

Зависимости эффективной вязкости дисперсии и несущей фазы от температуры приведены на рис. 12. По сравнению с вязкостью несущей фазы зависимость эффективной вязкости дисперсий от температуры претерпевает изменение при переходе от капелек воды к льдинкам. При переходе от эмульсии к суспензии вязкость системы возрастает, но скачка, связанного с фазовым переходом, с изменением объёмного содержания, нам пока обнаружить не удалось, что отчасти связано с неоднородностью температуры в измеряемом объёме.

4. Заключение

Эффект динамического запираания, проявляющийся при течении в микроканалах инвертной эмульсии, состоящей из простых химических соединений с использованием индивидуального углеводорода, свидетельствует о фундаментальности обнаруженного эффекта.

Реологические свойства эмульсий при высокой концентрации (92%) неоднозначно проявляются при течении в микроканал различной природы и геометрии.

Изучение реологических свойств эмульсии В/М и тождественной ей суспензии, полученной при замораживании водной фазы, показало, что при переходе через ноль градусов наблюдается излом в температурной зависимости коэффициента консистенции и показателя степени, характеризующего отклонение от ньютоновских свойств модели Оствальда–де Ваале.

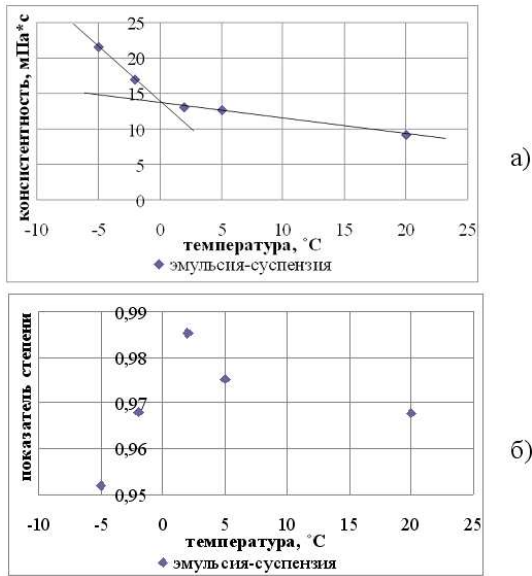


Рис. 11. Коэффициент консистенции (а) и показатель степенной функции (б) в модели Оствальда-де Ваала

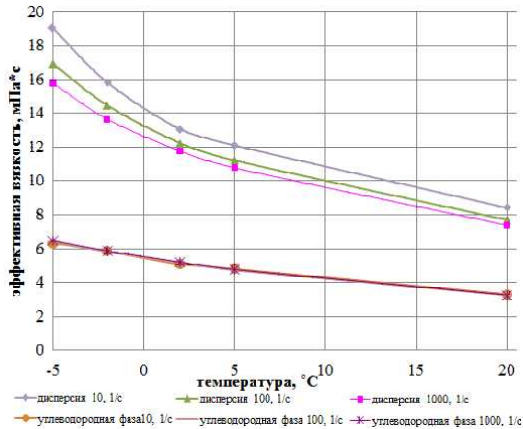


Рис. 12. Зависимость эффективной вязкости от температуры при скорости деформации сдвига 100 с^{-1} для дисперсии и углеводородной фазы

Авторы выражают благодарность сотрудникам Института физики молекул и кристаллов УНЦ РАН Лебедеву Ю. А. и Хазимуллину М. В. за методическую помощь при проведении микросъемок дисперсий с использованием оборудования РЦКП Агидель (УНЦ РАН).

Список литературы

- [1] Ахметов А. Т., Телин А. Г., Мавлетов М. В., Здольник С. Е. Новые принципы применения обратных водонефтяных эмульсий в потокоотклоняющих технологиях и глушении скважин // Нефтегазовое дело. 2005. № 3. С. 19–26.
- [2] Орлов Г. А., Кендис М. Ш., Глуценко В. Н. Применение обратных эмульсий в нефтедобыче. М.: Недра, 1991. 224 с.
- [3] Орлов Г. А., Кендис М. Ш., Глуценко В. Н. Применение обратных эмульсий в нефтедобыче. М.: Недра, 1991. 224 с.
- [4] Дж. Лакович. Основы флуоресцентной спектроскопии. М.: Мир 1986. 496 с.
- [5] Ахметов А. Х., Валиев А. А. Особенность течения в микроканалах обратных эмульсий приготовленных из простых химических соединений // Тезисы докладов Всероссийской с международным участием научно-практической конференции «Практические аспекты нефтепромышленной химии». Уфа. 2011. 69–70 с.
- [6] Akhmetov A., Telin A., Glukhov V. and Mavletov M. Flow of Emulsion through Slot and Pore Structures // Progress in Mining and Oilfield Chemistry. Vol. 5. 2003. Pp.287–295.
- [7] Мирзаджанзаде А. Х., Хасанов М. М., Бахтизин Р. Н. Этюды о моделировании сложных систем нефтедобычи. Нелинейность, неравновесность, неоднородность. Уфа: Гилем, 1999. 464 с.