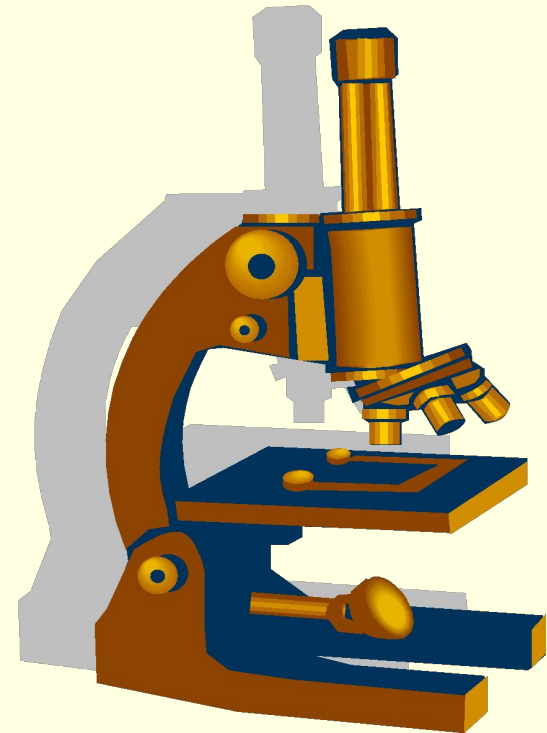


Коллоидно-химические свойства и методы определения дисперсности НДС

- Особенности НДС
- Влияние размеров дисперсных частиц на свойства НДС (размерные эффекты)
- Методы определения дисперсности НДС (турбидиметрия, кондуктометрия, видеоанализ изображений и др.)

Особенности нефтяных дисперсных систем

- Большая удельная поверхность (Суд.)
- Избыток поверхностной энергии (σ)
- Дополнительный избыток поверхностной энергии на **выпуклой** поверхности раздела фаз ΔP (закон Лапласа)



Удельная поверхность НДС

- $S_{\text{уд.}} = S / M, \text{ м}^2/\text{кг}$

Для частиц одного и того же размера r

$$S_{\text{уд.}} = S_1 n,$$

где n - число частиц в 1 кг дисперсной фазы.

- Число сферических частиц в 1 кг дисперсной фазы

$$n = (4/3 \pi r^3 \rho)^{-1}$$

Учитывая, что поверхность сферических частиц равна $4\pi r^2$, получаем

- $S_{\text{уд.}} = 3 / r\rho$

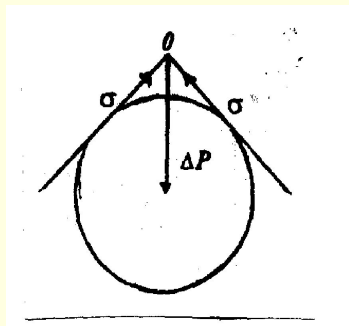
Влияние размеров дисперсных частиц на свойства НДС (наноразмерные эффекты)

- Свойства ультрадисперсных и высокодисперсных НДС зависят не только от химического состава образующего их вещества, но и от размера частиц. Такую зависимость называют размерным, или масштабным, эффектом.

Различают две группы размерных эффектов:

- 1. Эффекты, связанные с кривизной поверхности жидкой или газовой дисперсной частицы
- 2. Изменения физических и химических свойств, обусловленные малыми размерами дисперсных частиц

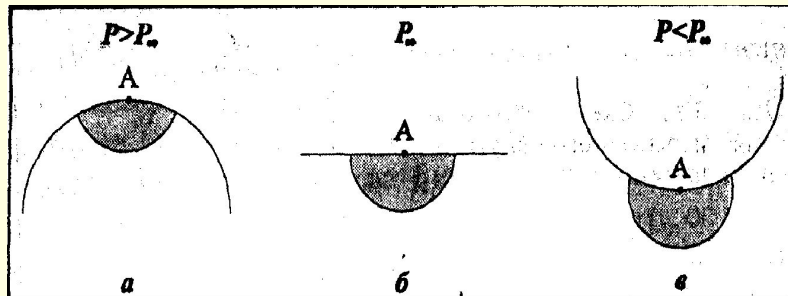
Размерные эффекты



- Схема образования избыточного давления (закон Лапласа)

$$\Delta P = 2\sigma/r$$

- Изменение давления насыщенного пара на выпуклой (а), плоской



(б - P_{∞}) и вогнутой (в) поверхности раздела фаз

Пример вогнутой поверхности – мениск смачивающей жидкости в капилляре

Уравнение давления насыщенного пара над плоской P_{∞} и искривленной P поверхностями

- Уравнение Кельвина

$$\ln(P/P_{\infty}) = \pm 2\sigma_{\text{жг}} V_m / (rRT)$$

Прирост давления насыщенного пара тем больше,
чем меньше размер капель:

$\Delta P, \%$	r
0,1	1 мкм
1	100 нм
10	10 нм

Уравнение зависимости растворимости частиц $C(r)$ от размера r

$$C(r) = C_o \exp(2\sigma V_m / rRT)$$

При разложении в ряд получаем

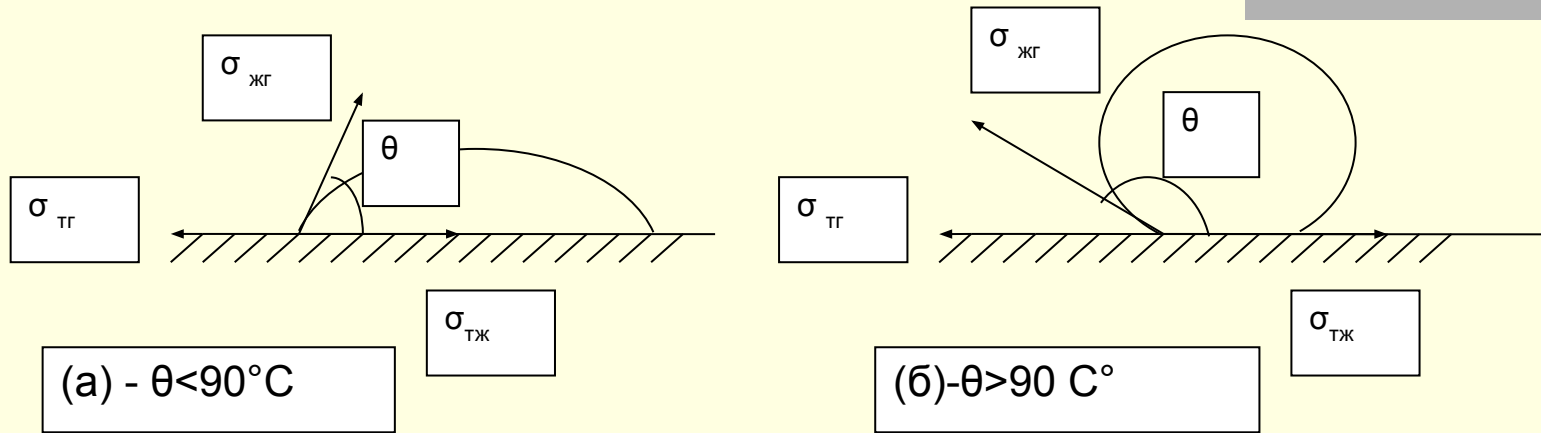
$$C(r) \approx C_o (1 + 2\sigma V_m / rRT)$$

т.е. растворимость малых частиц выше
растворимости крупных

Лиофильные и лиофобные поверхности

- $0 < \theta < 90^\circ$ – лиофильные поверхности (гидрофильные или олеофильные)
- $\theta > 90^\circ$ – лиофобные поверхности (гидрофобные или олеофобные)

Адгезия жидкости и смачивание



Равновесие капли жидкости на лиофильной (а) и лиофобной (б) твердой поверхности описывается законом Юнга

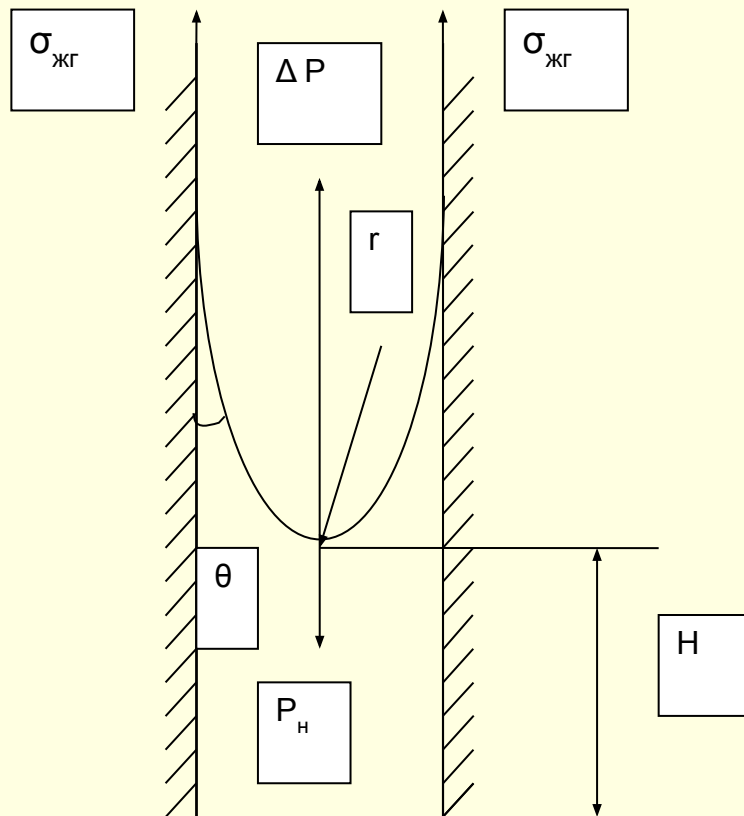
$$\sigma_{\text{тг}} = \sigma_{\text{жг}} \cos \theta + \sigma_{\text{тж}}$$

Работа равновесной адгезии $W_a = (\sigma_{\text{тг}} + \sigma_{\text{жг}}) - \sigma_{\text{тж}}$,
а с учетом уравнения Юнга $W_a = \sigma_{\text{жг}} (1 + \cos \theta)$

Капиллярные явления в пористых телах

В капилляре за счет смачивания (угол $\theta < 90^\circ$) образуется вогнутый мениск, поверхностное натяжение $\sigma_{жг}$ на искривленной поверхности с радиусом кривизны r вызывает капиллярное давление ΔP , которое уравнивается весом столба жидкости P_H

Капиллярное давление в пористых телах



Капиллярное давление

$$\Delta P = (2\sigma_{жг}/r)\cos\theta$$

С учетом веса столба

жидкости $P_н$

$$(2\sigma_{жг}/r)\cos\theta = (\rho_{ж}-\rho_{г})gH$$

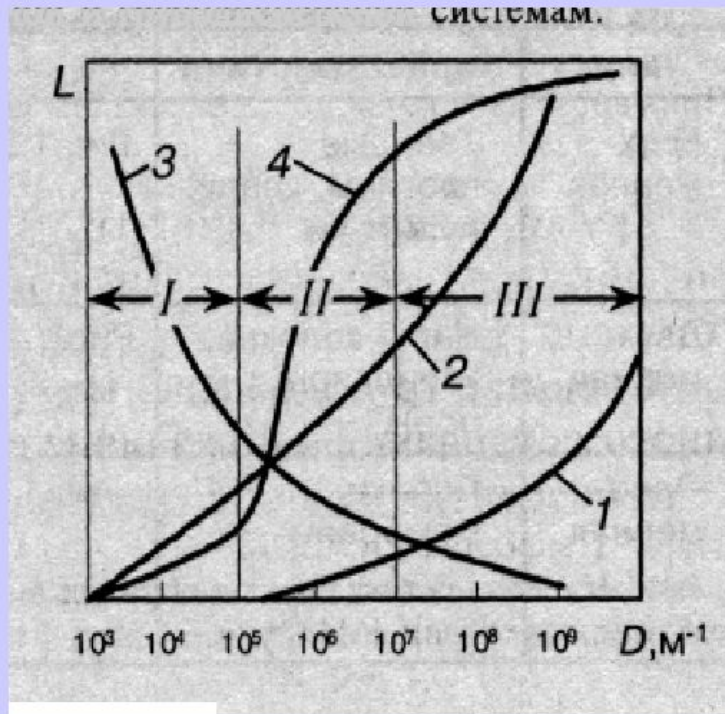
Поскольку $\rho_{ж} \gg \rho_{г}$, то

высота подъема жидкости

в капилляре H равна

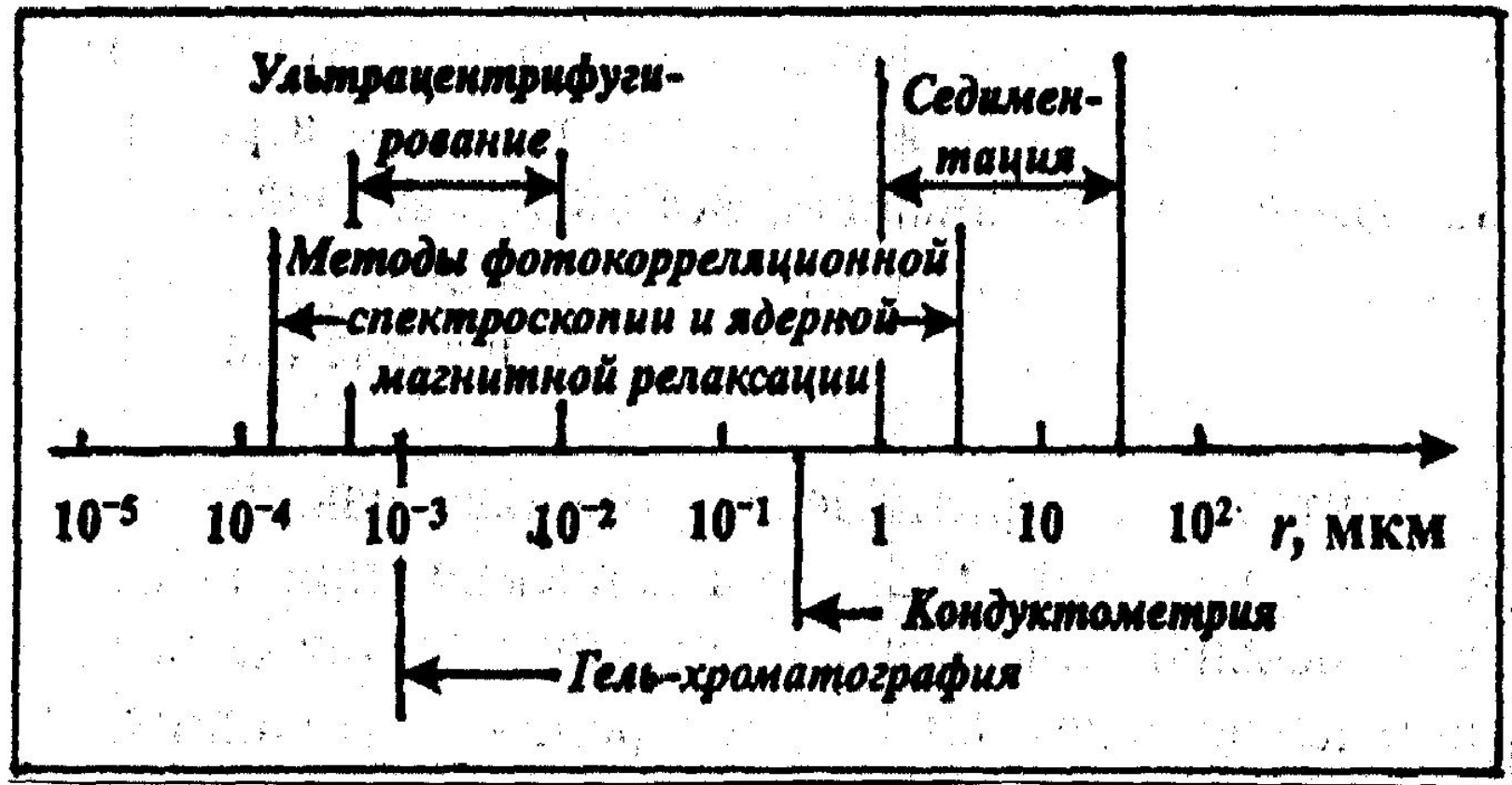
$$H = 2\sigma_{жг}\cos\theta/r\rho g$$

Свойства дисперсных систем (L) в зависимости от дисперсности (D)



- 1 - рассеяние света и молекулярно-кинетические;
- 2 - удельная поверхность;
- 3 - скорость оседания;
- 4 - физико - химические.
- I, II, III - грубо-, высоко- и ультрадисперсные системы

Методы определения дисперсности НДС в зависимости от размеров r дисперсных частиц



Интегральные и дифференциальные параметры

•

- Интегральные параметры дают усредненные характеристики частиц – радиуса r или диаметра d , удельной поверхности s , среднего объема сферических частиц V и др.

$$r = \sum f_i r_i / n_i; \quad s = 4\pi \sum f_i r_i^2 / n_i; \quad V = \pi \sum (f_i d_i^3 / 6n_i),$$

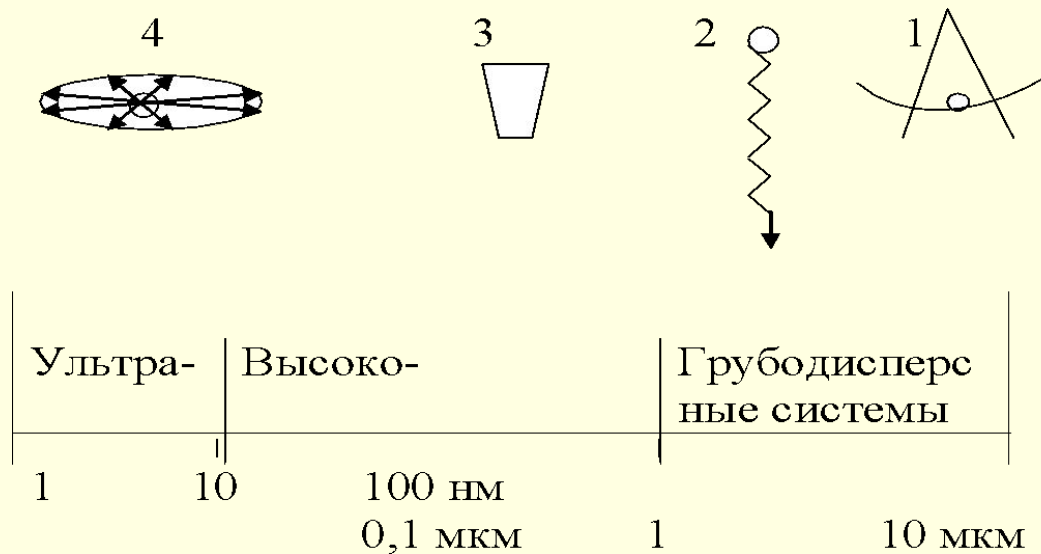
где f_i – частота вероятности появления частиц с радиусом r_i в поле зрения;

n, n_i – общее число измеряемых частиц или число частиц в i -ом интервале размеров;

r_i – средний размер частиц в i -ом интервале размеров.

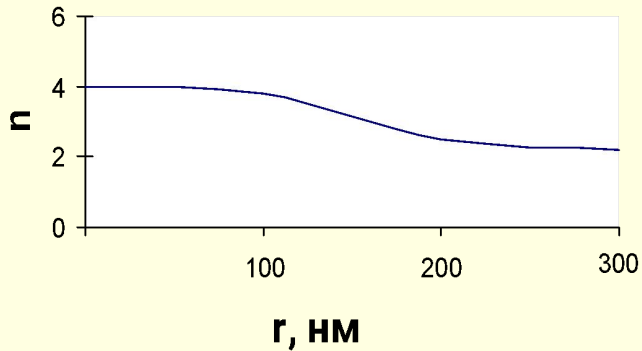
- В случае полидисперсных частиц наиболее полную и достоверную информацию об ансамбле частиц дают дифференциальные характеристики. Результаты дисперсионного анализа обычно представляют в форме дифференциальных кривых распределения частиц по размерам

Нижний предел измерения размеров частиц различными методами



1- глаз человека; 2 -седиментация;
3 -оптический микроскоп; 4 -рассеяние света

Определение размеров частиц НДС методом турбидиметрии



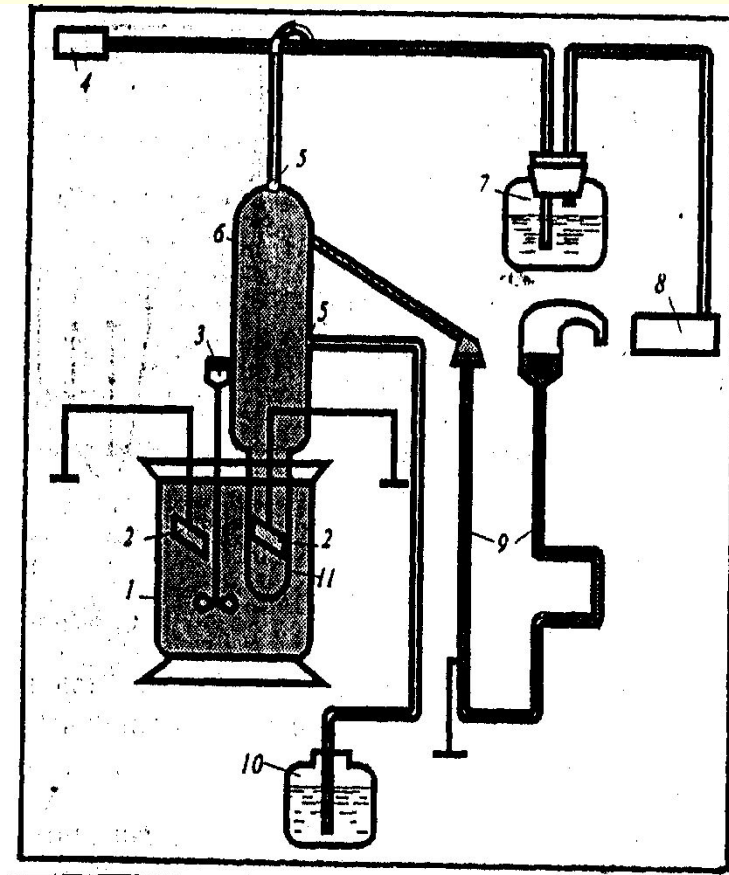
Закон рассеяния света
Релея:

$$D = \lg I_0/I = \text{const} \cdot \lambda^{-n},$$

если:

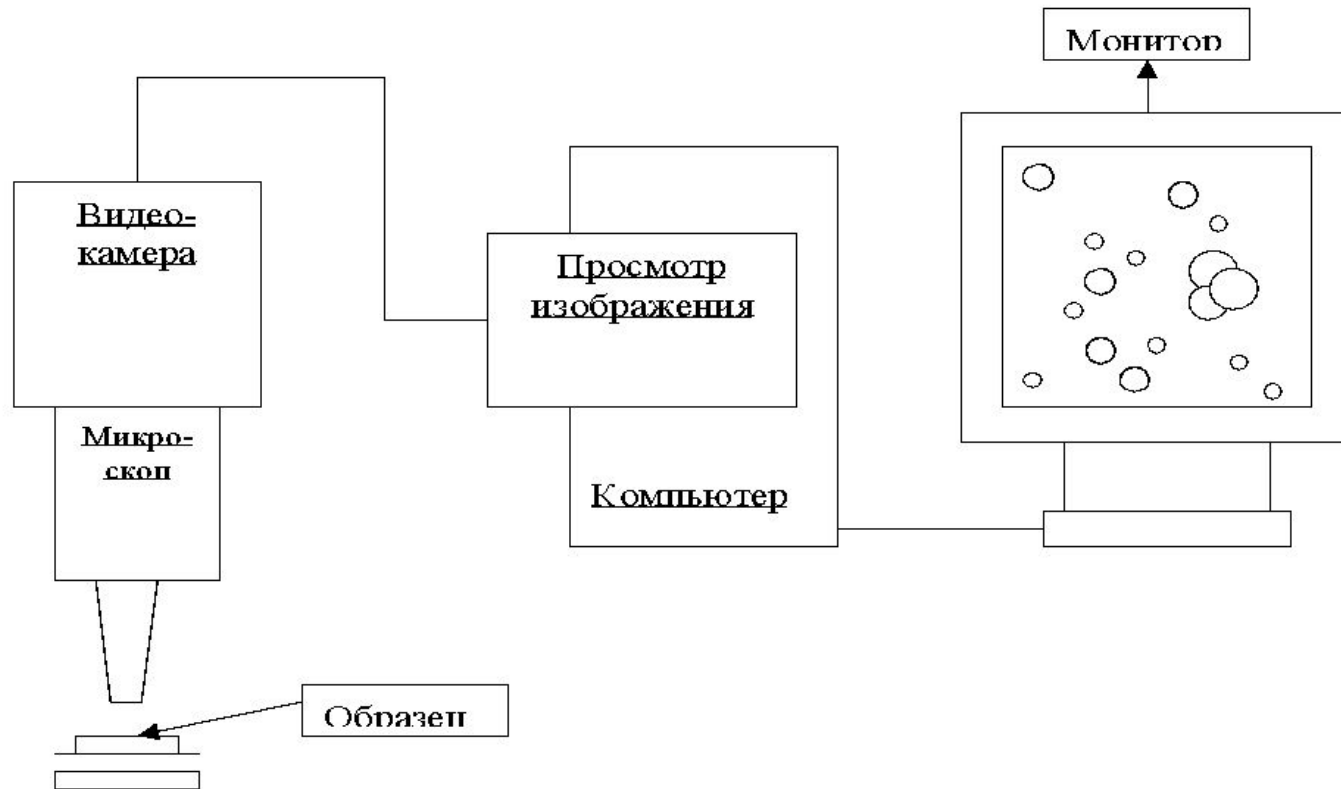
- r (радиус частицы) $< \lambda$ и
- $0 < n < 4$ -практически отсутствует поглощение в данной области.
- Необходимо применение растворителей,
- Результат для монодисперсной НДС

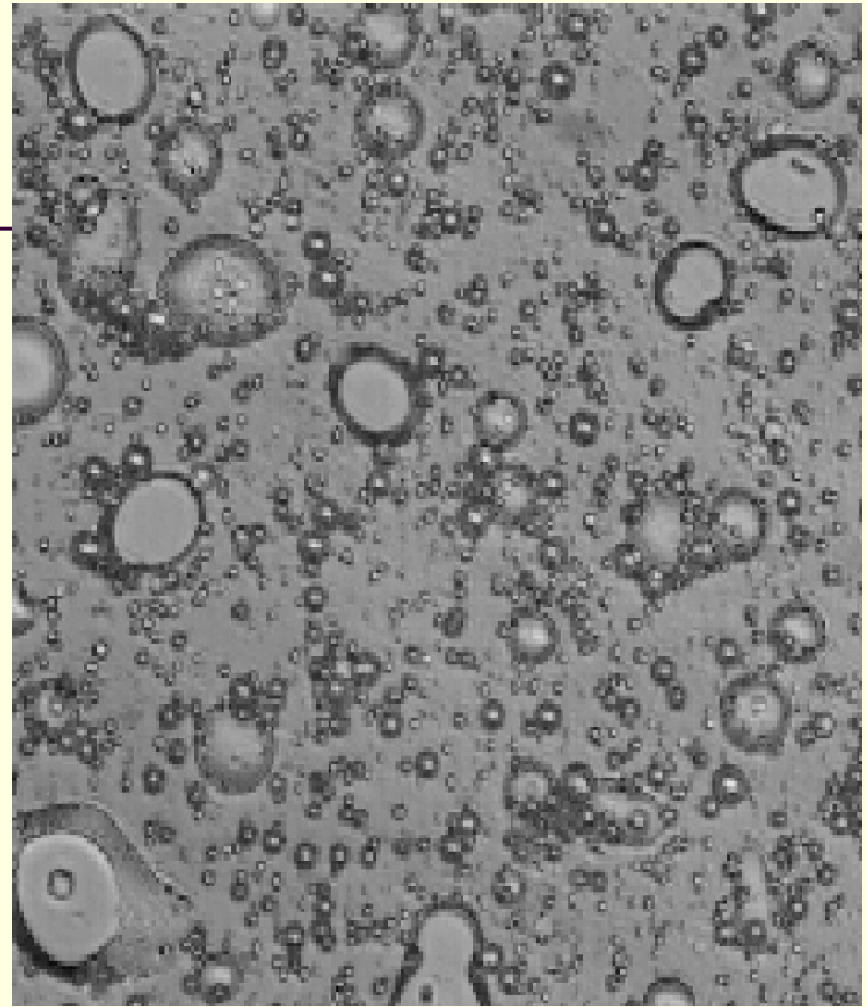
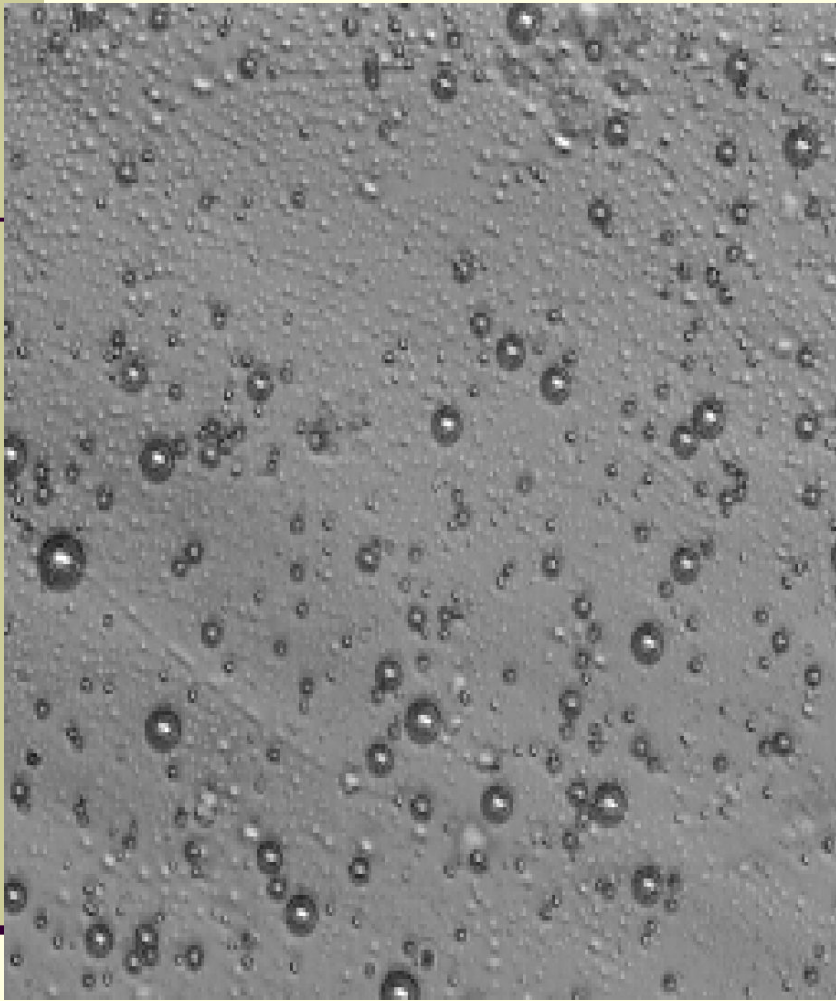
Устройство кондуктометрического счетчика прибора фирмы "Coulter "



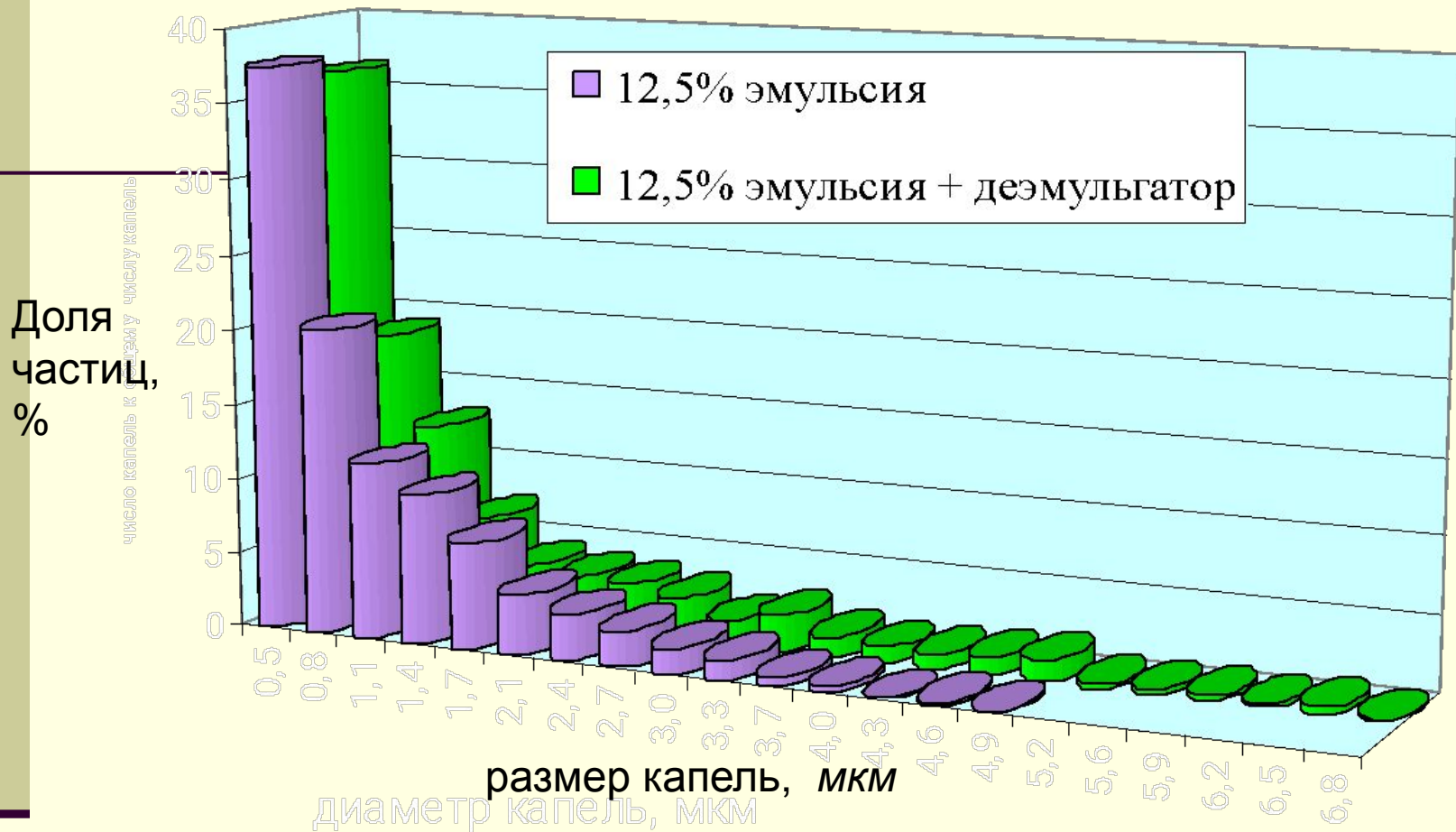
- 1 – стакан; 2 – электроды;
- 3 – мешалка; 4 – регулятор вакуума; 5 – верхний и боковой краны; 6 – емкость с диафрагмой; 7 – отстойник;
- 8 – вакуумный насос;
- 9 – манометр;
- 10 - склянка для слива промывной жидкости;
- 11 -микроотверстие

Схема видео-анализатора эмульсий





**Фотография 12,5 % природной эмульсии монгольской нефти:
а) без и б) с деэмульгатором нефтенол Б-1
(расход деэмульгатора 30 ppm).**



Влияние деэмульгатора на распределение капель воды в 12,5% природной эмульсий монгольской нефти.