

Склад та колоїдно-хімічні важелі керування властивостями емульсій на основі фосфатидів соняшникової олії

Г.С. Поп, В.І. Біленька

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 02094 Київ, вул. Мурманська, 1; факс (044) 573-25-52*

Досліджено склад та властивості гідрофузів соняшникової олії, а також емульсійно-суспензійні системи на їх основі. Встановлено, що як гідрофуз, так і його складові – фосфатиди – характеризуються високою поверхневою активністю і мають яскраво виражені емульгуючі та стабілізуючі властивості. На основі гідрофузу одержано низку прямих і зворотніх емульсій, а в разі введення твердих наповнювачів – емульсійно-суспензійні системи в широкому діапазоні вмісту інгредієнтів. Вивчено їх колоїдно-хімічні властивості. Показано, що екологічно чисті дисперсні системи, одержані на основі фосфатидів соняшникової олії, характеризуються високою в'язкістю та седиментаційною стійкістю. Встановлено основні важелі керування колоїдно-хімічними та практично важливими властивостями інвертних емульсій та емульсійно-суспензійних систем зміною співвідношення водної та вуглеводневої фаз, додаванням емульгаторів-стабілізаторів, обважнювачів, газонаповнених твердих частинок. Одержані інвертні системи можна використовувати у нафтогазодобувній промисловості як технологічні рідини для закінчування і капітального ремонту свердловин.

За останнє десятиріччя значна частина добре вивчених і широко вживаних поверхнево-активних композицій для обробки привибійної зони нафтових, газових та газоконденсатних свердловин вилучена з практичного використання через відсутність в Україні виробництва екологічно безпечних поверхнево-активних речовин (ПАР), труднощі придбання їх по імпорту в умовах хронічного дефіциту обігових коштів та недостатньої ефективності технологічних процесів. Всебічний аналіз стану та оцінка перспектив організації вітчизняного виробництва хімічних реагентів спеціального призначення вказують на необхідність комплексного підходу до створення сучасних технологій розкриття, закінчування та ремонту свердловин з урахуванням доступності, вартості, біологічного розщеплення та техніко-технологічної ефективності [1]. Найперспективнішим шляхом розв'язання цього завдання є використання відновлювальної сільськогосподарської продукції та побічних продуктів від її переробки. Серед останніх привертають увагу багатотоннажні висококонцентровані лужні соапстоки, відстійні бакові фузи та гідратаційні осади-гелі, або гідрофузи, що утворюються при рафінації соняшникової олії на олієекстракційних заводах.

Спроби використання соапстоків у вигляді фосфатидно-аміачних солей для глушіння свердловин на Солохівському підземному сховищі газу вказують на перспективність цього напрямку [2]. Проте соапстоки повністю використовуються миловарною промисловістю, а фузи і гідрофузи до цього часу залишаються маловивченими і не знаходять кваліфікованого використання.

Метою даної роботи є вивчення складу і властивостей гідрофузів, встановлення колоїдно-хімічних важелів керування ними та з'ясування умов цілеспрямованого регулювання стійкості й практично важливих властивостей дисперсних систем відповідно до напрямків і умов їх використання.

Матеріали та методи

У дослідженнях використано гідрофузи, що утворюються на олієекстракційних заводах при барботуванні водяної пари через підігріту (45–55 °С) соняшкову олію, а також очищені лецитин та кефалін, одержаних шляхом екстракційного розділення гідрофузу.

Розчини для досліджень готували на бідистильованій воді. Перед кожним виміром для встановлення рівноваги в системі їх термостатували не менше 15 хв. Емульсії та емульсійно-суспензійні системи на основі гідрофузу готували змішуванням інгредієнтів з наступним перемішуванням протягом 10–15 хв, на лабораторній мішалці типу MR = 25 зі швидкістю обертання 2500 об/хв.

Колоїдно-хімічні властивості фосфатидів соняшникової олії та емульсій на їх основі досліджували відомими методами визначення поверхневого натягу водних та вуглеводневих розчинів фосфатидів на межі розділу з повітрям, в'язкості та електростабільності. Поверхневий натяг визначали при температурі 30 – 60 °С зважування платинової пластинки за методом Вільгельмі. Перед кожним новим виміром пластинку відмивали від адсорбованих ПАР гарячим розчином хромової суміші і ретельно обполіскували бідистильованою водою.

Реологічні властивості дисперсних систем визначали на віскозиметрі "Reotest-2". Електростабільність дисперсій різного складу досліджували на приладі

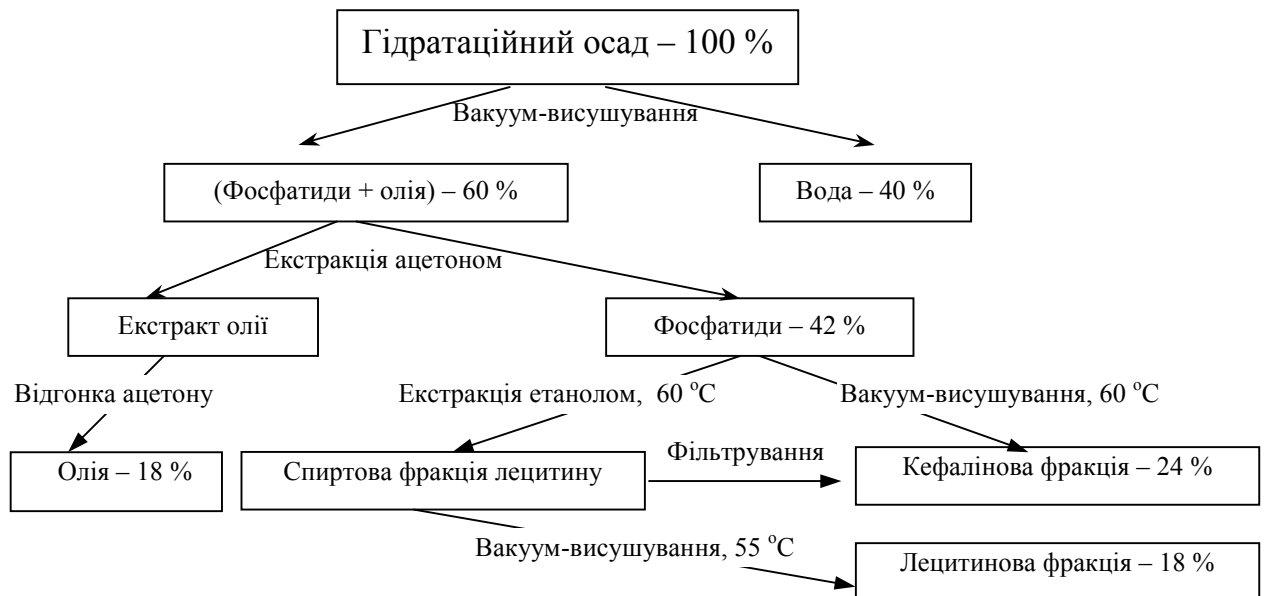


Рис. 1. Схема розділення гідрофuzu соняшникової олії з виділенням лецитинової та кефалінової фракцій

“ГЭР-1”. Фільтрацію (см³/30 хв) вивчали на приладах ВМ-6 та ПФП-200, а природних матеріалів конкретних родовищ – на моделях складених із кернів Ямбурсько-го родовища.

Результати дослідження

Гідрофuzu являють собою стійку емульсію олії (10–30 %) у воді (40–60 %), стабілізовану фосфатидами (20–45 %). Для вивчення його компонентного складу з гідрофuzu відділяли воду екстракцією ацетоном – олію (ГОСТ 11812-66 – рослинні олії), а залишок розділяли на фракції за схемою (рис.1).

Виділений після висушування під вакуумом твердий залишок сіруватого кольору за смаковими якостями дещо нагадує горіхи, насправді ж він має яскраво виражені запах і смак соняшникової олії. Встановлено, що до його складу входять лецитин, кефалін та домішки інших видів фосфатидів. Лецитин екстрагували з суміші 95 %-м етиловим спиртом при температурі 60 °С. Для повнішого вилучення кефаліну одержану спиртову міцелу охолоджували до кімнатної температури і відфільтровували. Осад приєднували до основної фракції і висушували під вакуумом до сталої маси. При цьому кефалінова фракція становила 24 %.

Із спиртового розчину відгонкою етилового спирту з наступним висушуванням у вакуумі при температурі 55 °С виділили 18 % лецитинової фракції. Як бачимо, вміст кефалінової фракції дещо вищий за лецитинову. Це зумовлено тим, що дана фракція крім власне кефалінів містить невелику кількість інших фосфатидів, наприклад, фосфосерини, фосфоінозитиди тощо, які теж нерозчинні у спирті.

Фосфоліпіди очищували переосадженням ацетоном з 10 %-х розчинів у хлороформі. Характеристика виділених лецитинової та кефалінової фракцій наведена у табл. 1. Співвідношення азоту та фосфору розраховували за сумарним вмістом насичених та ненасичених

кислот, що містяться у фосфатиди соняшникової олії.

Таблиця 1. Характеристика лецитинової та кефалінової фракцій, виділених з гідрофuzu соняшникової олії

| Фракція | Брутто формула | Вміст елементів, % (мас.) | | | | | | | |
|------------|---|---------------------------|---------|-----|------|----------|-----|-----|---|
| | | Розраховано | | | | Знайдено | | | |
| | | С | Н | N | P | С | Н | N | P |
| Лецитинова | C ₄₅ H ₈₇ NO ₉ P | 68,1 | 11,71,7 | 3,5 | 60,3 | 10,1 | 1,9 | 3,2 | |
| Кефалінова | C ₄₄ H ₈₄ NO ₈ P | 67,2 | 10,81,8 | 3,9 | 58,1 | 9,4 | 2,0 | 3,0 | |

Для вивчення взаємодії фосфатидів з розчинниками і визначення їх молекулярної спорідненості до фаз різної полярності нами проведені систематичні дослідження розчинності вихідної суміші фосфатидів і виділених фракцій в оліях, індивідуальних вуглеводнях, дизельному паливі, газоконденсаті, бензолі, хлороформі, спиртах, кетонах, етерах, лугах і кислотах, а також колоїдно-хімічні властивості їх в об'ємі водних і вуглеводневих розчинів та на межі розділу фаз з повітрям (рис. 2). Як неполярні розчинники використовували чисті вуглеводні з різною кількістю атомів вуглецю (октан, декан, гексадекан) та їх суміші (дизельне паливо, газовий конденсат). При цьому встановлено, що із збільшенням молекулярної маси, в'язкості, густини даних вуглеводнів зростає міжмолекулярна взаємодія між фосфатидами і розчинником, що призводить до відповідного підвищення в'язкості у такому порядку: дизельне паливо → гексадекан → декан → октан. Додавання полярних розчинників, наприклад води, призводить до переходу вуглеводневих розчинів фосфатидів у гелеподібний стан, якому відповідає трансформація сферичних зворотних міцел у циліндричні, а також підвищенню в'язкості та структурованості систем в цілому. Це яскраво підтверджено реологічними дослідженнями, результати яких подано на рис. 3.

На основі фосфатидів соняшникової олії одержана

низка прямих та зворотних емульсій з регульованими властивостями і стійкістю, а додаванням до них карбонатів кальцію, бариту та газонаповнених мікросфер – емульсійно-суспензійних систем заданої густини в широкому діапазоні вмісту інгредієнтів (табл. 2). Проведено систематичні дослідження колоїднохімічних властивостей цих систем. Одержані результати зведено у табл. 3. На основі цих досліджень встановлено основні важелі керування типом та властивостями дисперсних систем шляхом зміни співвідношення фаз (вуглеводні, вода) та додаванням емульгаторів, обважнювачів, газонаповнених твердих частинок.

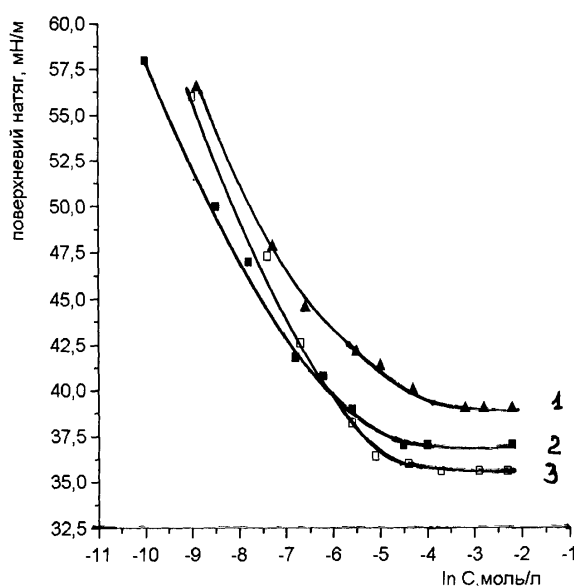


Рис. 2. Залежність поверхневого натягу (мН/м) водних розчинів фосфатидів від концентрації при температурі 30 °С: 1 – кефалінова фракція, 2 – активна основа гідрофузу, 3 – лецитинова фракція

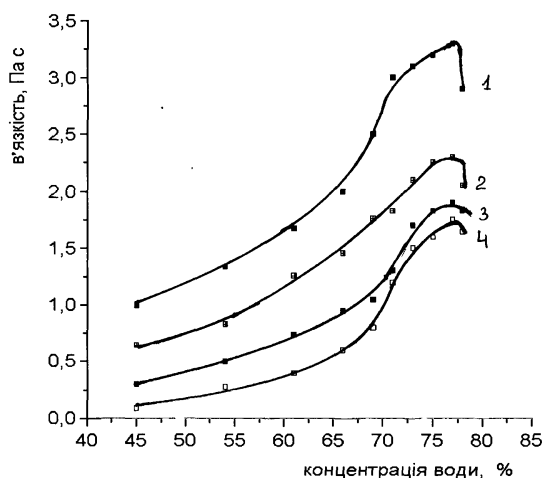
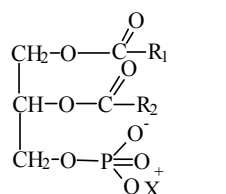


Рис. 3. Залежність в'язкості (Па·с) вуглеводневих розчинів активної основи гідрофузу від концентрації (%) води при градієнті швидкості ($Dg = 145,8 \text{ c}^{-1}$): 1 – дизельне паливо, 2 – гексадекан, 3 – декан, 4 – октан.

Обговорення результатів дослідження

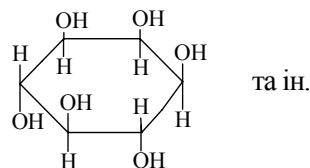
Знайдений вміст вуглецю і фосфору у лецитинах та кефалінах дещо менший, ніж розрахований (табл. 1). Очевидно це зумовлене тим, що лецитинова та кефалінова фракції у своєму складі містять домішки фосфосеринів, фосфоінозитидів тощо.

Отже, гідрофузи рослинних олій являють собою складний комплекс фосфатидів, які складаються переважно з лецитину і кефаліну з домішками фосфосеринів, фосфоінозитидів тощо, які, в свою чергу, є похідними гліцеринфосфорних кислот і сполучені з різними насиченими та ненасиченими жирними кислотами відповідно до загальноприйнятої структурної формули:



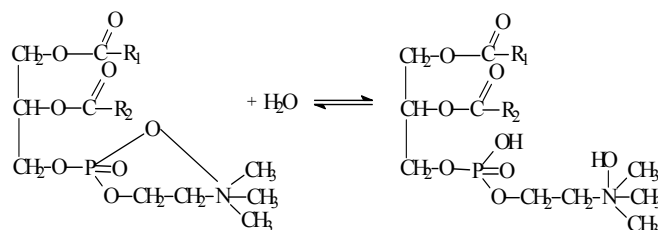
де R_1 і R_2 – насичені чи ненасичені жирні кислоти: ліолева, олеїнова, пальмітинова, стеаринова, арахінова; OX^+ – відповідні аміноспирти: $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ – холін, $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3$ – коламін; амінокислота серин – $\text{CH}_2\text{OHCHNH}_2\text{COOH}$;

шестиатомний циклічний спирт інозит –



Гідрофуз та його складові (лецитин, кефалін) розчиняються у багатьох вуглеводневих та органічних розчинниках (гептан, октан, нонан, декан, хлороформ, бензол, толуол, чотирьоххлористий вуглець, тетрагідрофуран, діетиловий ефір, петролейний ефір тощо). Дещо гірше розчиняються у тетрадекані, гексадекані, газоконденсаті, дизельному паливі. На відміну від кефаліну лецитин добре розчиняється в етиловому та ізопропіловому спиртах. У метилацетаті, ацетоні та інших естерах і кетонах вони, як і сам гідрофуз, майже не розчиняються навіть при нагріванні. У кислотах і лугах спостерігається тільки диспергування фосфатидів з утворенням систем молочно-білого кольору.

Показано, що на відміну від жирів фосфатиди соняшникової олії мають властивості гідрофільних колоїдів. За наявності води вони набрякають через гідроліз солеподібного угруповання і перехід до форми, в яких присутні вільні гідроксили:



Таблиця 2. Склад емульсійно-суспензійних систем на основі фосфатидів соняшникової олії, % (об.)

| Номер зразка | Фосфатиди | Водна фаза | | Вуглеводнева фаза | | | Співвідношення фаз водна:вуглеводнева |
|--------------|-----------|------------|--------|-------------------|-------|-------|---------------------------------------|
| | | зв'язана | додана | Олія | ГК | ДП | |
| 1 | 28,0 | 50,0 | – | 20,0 | – | – | 69,5 : 30,5 |
| 2 | 20,0 | 35,5 | 29,0 | 15,5 | – | – | 80,6 : 19,4 |
| 3 | 15,4 | 27,5 | 45,0 | 12,1 | – | – | 85,7 : 14,3 |
| 4 | 12,6 | 22,4 | 55,1 | 9,9 | – | – | 88,6 : 11,4 |
| 5 | 12,4 | 22,1 | 54,5 | 9,7 | – | 1,3 | 87,5 : 12,5 |
| 6 | 15,1 | 27,0 | 44,4 | 11,9 | – | 1,6 | 84,0 : 16,0 |
| 7 | 19,5 | 35,0 | 28,3 | 15,2 | – | 2,0 | 78,6 : 21,4 |
| 8 | 27,2 | 48,6 | – | 21,4 | – | 2,8 | 66,8 : 33,2 |
| 9 | 26,8 | 47,9 | – | 21,1 | – | 4,2 | 65,4 : 34,6 |
| 10 | 26,4 | 47,2 | – | 20,7 | – | 5,7 | 64,1 : 35,9 |
| 11 | 25,8 | 46,1 | – | 20,3 | – | 7,8 | 62,1 : 37,9 |
| 12 | 25,0 | 44,7 | – | 19,7 | – | 10,6 | 59,6 : 40,4 |
| 13 | 23,8 | 42,4 | – | 18,7 | – | 15,1 | 55,6 : 44,4 |
| 14 | 22,6 | 40,4 | – | 17,8 | – | 19,2 | 52,2 : 47,8 |
| 15 | 21,6 | 38,6 | – | 17,0 | – | 22,8 | 49,2 : 50,8 |
| 16 | 19,8 | 35,3 | – | 15,5 | – | 29,4 | 44,0 : 56,0 |
| 17 | 17,5 | 31,2 | – | 13,8 | – | 37,5 | 37,8 : 62,2 |
| 18 | 12,7 | 27,2 | 22,8 | 10 | – | 27,3 | 57,2 : 42,8 |
| 19 | 10,0 | 17,8 | 42,9 | 7,8 | – | 21,5 | 67,5 : 32,5 |
| 20 | 8,2 | 14,7 | 52,9 | 6,6 | – | 17,6 | 73,6 : 26,4 |
| 21 | 11,6 | 20,7 | 53,9 | 9,3 | – | 4,5 | 84,4 : 15,6 |
| 22 | 9,0 | 16,2 | 64,7 | 7,2 | – | 2,9 | 89,0 : 11,0 |
| 23 | 6,9 | 11,4 | 75,6 | 5,0 | – | 1,1 | 93,4 : 6,6 |
| 24 | 17,3 | 30,9 | 10,2 | 13,6 | – | 27,5 | 50,0 : 50,0 |
| 25 | 10,0 | 17,8 | 26,95 | 7,8 | – | 36,95 | 50,0 : 50,0 |
| 26 | 5,0 | 9,0 | 38,2 | 3,9 | – | 43,4 | 50,0 : 50,0 |
| 27 | 17,3 | 30,9 | 10,2 | 13,6 | 27,5 | – | 50,0 : 50,0 |
| 28 | 10,0 | 17,8 | 26,95 | 7,8 | 36,95 | – | 50,0 : 50,0 |
| 29 | 5,0 | 9,0 | 38,2 | 3,9 | 43,4 | – | 50,0 : 50,0 |
| 30 | 5,5 | 9,8 | 37,45 | 4,3 | – | 42,95 | 50,0 : 50,0 |
| 31 | 10,5 | 18,75 | 26,0 | 8,25 | – | 36,5 | 50,0 : 50,0 |
| 32 | 17,8 | 31,7 | 9,4 | 13,9 | – | 27,2 | 50,0 : 50,0 |
| 33 | 10,0 | 17,0 | 30,0 | 8,0 | – | 35,0 | 52,2 : 47,8 |
| 34 | 7,7 | 13,6 | 45,0 | 6,0 | – | 27,7 | 63,4 : 36,6 |
| 35 | 3,5 | 6,25 | 50,0 | 2,5 | – | 37,75 | 58,3 : 41,7 |
| 36 | 10,0 | 17,0 | 30,0 | 8,0 | 35,0 | – | 52,2 : 47,8 |
| 37 | 7,7 | 13,6 | 45,0 | 6,0 | 27,7 | – | 63,4 : 36,6 |
| 38 | 3,5 | 6,25 | 50,0 | 2,5 | 37,75 | – | 58,3 : 41,7 |
| 39 | 3,37 | 6,0 | 50,0 | 2,64 | 37,49 | – | 58,2 : 41,8 |
| 40 | 3,0 | 5,5 | 50,0 | 2,42 | 37,58 | – | 58,1 : 41,9 |
| 41 | 3,37 | 6,0 | 50,0 | 2,64 | 37,49 | – | 58,2 : 41,8 |
| 42 | 3,0 | 5,5 | 50,0 | 2,42 | 37,58 | – | 58,1 : 41,9 |
| 43 | 10,0 | 17,0 | 30,0 | 8,0 | 35,0 | – | 52,2 : 47,8 |
| 44 | 7,7 | 13,6 | 45,0 | 6,0 | 27,7 | – | 63,4 : 36,6 |
| 45 | 3,5 | 6,25 | 50,0 | 2,5 | 37,75 | – | 58,3 : 41,7 |
| 46 | 5,0 | 8,9 | 30,2 | 3,9 | – | 29,0 | 54,3 : 45,7 |
| 47 | 13,5 | 24,0 | – | 10,5 | – | 29,0 | 37,8 : 62,2 |
| 48 | 16,0 | 28,4 | – | 12,5 | – | 34,0 | 37,9 : 62,1 |
| 49 | 5,0 | 8,9 | 30,2 | 3,9 | – | 29,0 | 54,3 : 45,7 |
| 50 | 13,5 | 24,0 | – | 10,5 | – | 29,0 | 37,8 : 62,2 |
| 51 | 16,0 | 28,4 | – | 12,5 | – | 34,0 | 37,9 : 62,1 |

Примітки: до зразків 24–29,39,41 було додано 0,5 % емульталу, а до 40, 42 – 1,5 % емульталу; до зразків 43 – 30,0 %, 44 – 45,0 %, 45 – 50,0 % мікросфер; до зразків 46 – 23 %, 47 – 23 %, 48 – 9,1 % сульфату барію (II) – BaSO₄; до зразків 49 – 23 %, 50 – 23 %, 51 – 9,1 % карбонату кальцію (II) – CaCO₃; (–) відсутність того чи іншого інгредієнта

Таблиця 3. Властивості емульсійно-супензійних систем на основі фосфатидів соняшникової олії

| № зразка | Тип емульсії | Консистенція | В'язкість, Па·с | Густина, кг/м ³ | Електростабільність, В | Стійкість протягом доби, % | |
|----------|--------------|---------------------------|-----------------|----------------------------|------------------------|----------------------------|--------------|
| | | | | | | Вугл. фаза | Емульс. фаза |
| 1 | Пряма | Пластична нетекуча маса | — | 978 | — | — | 100 |
| 2 | — | Рухлива система | 1,4 | 980 | — | — | 100 |
| 3 | — | Текуча маса | 0,7 | 987 | — | — | 100 |
| 4 | — | “ “ | 0,5 | 990 | — | — | 100 |
| 5 | — | “ “ | 0,45 | 982 | — | — | 100 |
| 6 | — | “ “ | 0,75 | 979 | — | — | 100 |
| 7 | — | Рухлива система | 1,5 | 973 | — | — | 100 |
| 8 | — | Пластична нетекуча маса | — | 961 | — | — | 100 |
| 9 | Зворотня | Те саме | — | 960 | — | — | 100 |
| 10 | — | “ “ | — | 958 | — | — | 100 |
| 11 | — | “ “ | — | 955 | — | — | 100 |
| 12 | — | “ “ | — | 952 | — | — | 100 |
| 13 | — | “ “ | — | 946 | — | — | 100 |
| 14 | — | “ “ | — | 940 | — | — | 100 |
| 15 | — | “ “ | — | 937 | — | — | 100 |
| 16 | — | Рухлива пластична система | 0,26 | 929 | >500 | — | 100 |
| 17 | — | Текуча маса | 0,52 | 918 | >500 | 2 | 97 |
| 18 | — | Рухлива система | 1,8 | 941 | >500 | 3 | 97 |
| 19 | — | Рухлива пластична система | 3,1 | 953 | 220 | — | 100 |
| 20 | — | Те саме | 3,7 | 961 | 150 | — | 100 |
| 21 | — | Пластична нетекуча маса | — | 862 | — | — | 100 |
| 22 | — | Те саме | — | 894 | — | — | 100 |
| 23 | — | “ “ | — | 921 | — | — | 100 |
| 24 | — | “ “ | — | 939 | >500 | — | 100 |
| 25 | — | Рухлива система | 1,6 | 929 | >500 | 2 | 98 |
| 26 | — | Текуча маса | 0,061 | 926 | 380 | 4 | 96 |
| 27 | — | Пластична нетекуча маса | — | 910 | >500 | — | 100 |
| 28 | — | Рухлива система | 2,2 | 897 | >500 | 2 | 98 |
| 29 | — | Текуча маса | 0,09 | 890 | >500 | 3 | 97 |
| 30 | — | “ “ | 0,055 | 925 | 330 | 4 | 96 |
| 31 | — | Рухлива система | 1,4 | 928 | >500 | 3 | 97 |
| 32 | — | Рухлива пластична система | 3,7 | 933 | >500 | — | 100 |
| 33 | — | Текуча маса | 0,96 | 932 | >500 | 5 | 95 |
| 34 | — | Рухлива система | 1,5 | 946 | 380 | 4 | 96 |
| 35 | — | Текуча маса | 0,05 | 936 | 90 | 3 | 97 |
| 36 | — | Рухлива система | 2,2 | 901 | >500 | 4 | 96 |
| 37 | — | “ “ | 3,5 | 913 | 420 | 3 | 97 |
| 38 | — | Текуча маса | 0,8 | 907 | 100 | 2 | 98 |
| 39 | — | Рухлива система | 1,34 | 907 | 120 | 3 | 97 |
| 40 | — | “ “ | 1,28 | 907 | 155 | 2 | 98 |
| 41 | — | “ “ | 1,36 | 905 | 90 | 3 | 97 |
| 42 | — | “ “ | 1,1 | 905 | 125 | 2 | 98 |
| 43 | — | Текуча маса | 0,44 | 680 | >500 | 10 | 90 |
| 44 | — | “ “ | 0,85 | 570 | >500 | 6 | 94 |
| 45 | — | “ “ | 0,45 | 510 | >500 | 7 | 93 |
| 46 | — | “ “ | 0,92 | 1718 | >500 | 4 | 96 |
| 47 | — | Рухлива система | 1,26 | 1707 | >500 | 3 | 97 |
| 48 | — | Текуча маса | 0,53 | 1235 | >500 | 4 | 96 |
| 49 | — | Рухлива система | 1,24 | 1338 | >500 | 3 | 97 |
| 50 | — | “ “ | 1,53 | 1325 | >500 | 2 | 98 |
| 51 | — | “ “ | 1,03 | 1079 | >500 | 3 | 97 |

Примітка: (—) відсутність електростабільності чи вуглеводневої фази.

(—) в'язкість виміряти неможливо за рахунок досить густої консистенції.

У промислових умовах при обробці сирової олії водяною парою під тиском $2,05 - 3,05 \cdot 10^5$ Па завдяки гідратації гідроксилів утворюються мазеподібні емульсії прямого типу. При їх розведенні водою через зменшення концентрації фосфатидів структура системи змінюється і емульсії переходять до текучого стану, утворюючи опалесцюючі каламутні розчини. Одержані емульсії при помірних температурах (до 60°C) стійкі в часі. Із збільшенням вмісту води, як це видно із зразків 1–4, наведених у табл. 2 і 3, в'язкість емульсії зменшується, а густина збільшується. Всі розглянуті нижче зразки відносяться до табл. 2–3, які відображають склад та властивості емульсійно-суспензійних систем.

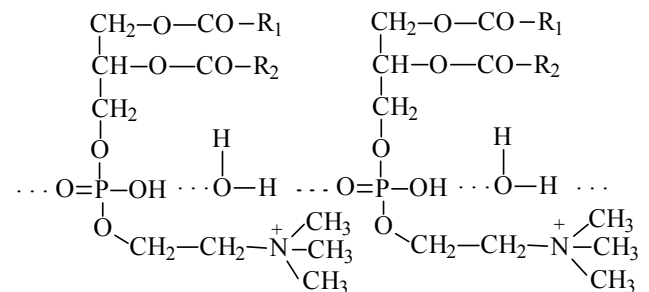
Наявність в молекулах об'ємної гідрофільної частини, утвореної полярними залишками фосфорної кислоти і азотистих основ, надає фосфоліпідам здатності диспергуватися у воді, тоді як гідрофобні радикали з довгих аліфатичних ланцюгів – залишків вищих насичених і ненасичених кислот – надають їм спорідненості з органічними розчинниками. За ступенем схильності до гідратації окремі групи фосфоліпідів соняшникової олії розміщуються у такому порядку: фосфатидні кислоти < фосфатидилетаноламіни < фосфати-дихоліни. Високий ступінь гідратації фосфатидилхолінів зумовлений наявністю в молекулі одночасно кислотної та основної груп, завдяки яким у воді вони майже повністю переходять в іонну форму, тобто утворюють цвіт-іони.

На відміну від фосфатидилетаноламінів та фосфатидилінозитолів підвищена гідратація лецитинів зумовлена відсутністю в їх молекулах внутрішньомолекулярних водневих зв'язків, які перешкоджають проникненню води до полярних груп фосфоліпідів. У зв'язку з цим як у вуглеводнях, так і у воді всі вивчені фосфатиди утворюють колоїдні розчини певного ступеня дисперсності. Це відбувається через набрякання фосфатидів з утворенням ламелярних мезофаз [3]. При механічній дії, наприклад звичайним струшуванням чи перемішуванням мішалками, проходить диспергування набряклої маси у надлишку розчинника з утворенням чисельних замкнутих ламел, названих везикулами [3]. При підвищених концентраціях легко утворюються мультиламелярні везикули з діаметром частинок від 0,1 до 100 мкм. Утворена пастоподібна маса має псевдоізотропну текстуру з олійними боріздками [3].

Як сам гідрофуз і вихідна суміш фосфатидів, так і їх складові мають своєрідні фізико-хімічні властивості. Зокрема, за правилом вирівнювання полярностей, завдяки дифільній будові молекули фосфоліпідів самочинно утворюють моношар на поверхні розділу фаз, орієнтуючись полярними групами у водну фазу, а гідрофобними радикалами – у повітря. З рис. 2, на якому зображена залежність поверхневого натягу (σ) від концентрації активної речовини вихідного гідрофузу та його основних фракцій, видно, що із збільшенням

вмісту фосфатидів поверхневий натяг різко зменшується, досягаючи при певній концентрації $36-39$ мН/м ($T = 30^\circ\text{C}$), притаманних типовим ПАР. В околі цієї концентрації $(1,5-6,0) \cdot 10^{-3}$ моль/л, відомої як критична концентрація міцелоутворення (ККМ), завершується формування адсорбційного шару і починається інтенсивне утворення фосфатидами міцелярних структур в об'ємі розчину. Цікаво відмітити, що на відміну від водних дисперсій, в яких величина адсорбції фосфатидів $\Gamma < 0$, у вуглеводневих розчинах фосфоліпіди поводять себе інертно, тобто $\Gamma = 0$, а величина поверхневого натягу не залежить від концентрації фосфатидів і дорівнює величині 28 мН/м, властивій самому розчиннику (дизельне пальне). З підвищенням температури σ диспергованих у воді фосфатидів закономірно зменшується до $33-35$ мН/м ($T = 60^\circ\text{C}$).

В органічних розчинниках фосфоліпіди утворюють сферичні міцели, які при певній концентрації ПАР і невеликій кількості води набрякають, утворюючи, як це видно з рис. 3, в'язкі гелеподібні розчини. Із збільшенням концентрації до $5-7\%$ молекули фосфатидів видовжуються і таким чином трансформуються у циліндричні агрегати. Доведено [3], що зростання в'язкості при додаванні води зумовлене не набряканням асоціатів молекул, а їх одномірним ростом і утворенням гігантських стержнеподібних міцел, які переплітаються і формують в об'ємі трьохмірну сітку, що за реологічними властивостями нагадує напіврозведені розчини полімерів. Для лецитину таку структурну організацію можна схематично зобразити формулою



Додавання в органічні розчини фосфоліпідів полярних розчинників (вода, формамід, етиленгліколь) призводить до утворення гелевих фаз, оскільки у них високі ступінь асоціації та структурованість в об'ємі, що зумовлено високими значеннями енергії взаємодії за рахунок формування водневих зв'язків. Так, з молекулами води фосфатиди утворюють до чотирьох водневих зв'язків. Зв'язування розчинників з фосфатидами в органогелях за рахунок водневих зв'язків підтверджено і спектральними дослідженнями. За ІЧ-спектрами найбільшу інтенсивність має смуга $\nu(\text{C=O})$. При додаванні розчинників її максимум практично залишається при 1715cm^{-1} . Помітного зсуву для смуг поглинання складноэфірних груп $\nu(\text{C-O-C})$ не спостерігається. Це свідчить про відсутність чи недостатньо сильні взаємодії полярних розчинників з карбонільними групами та залишком гліцерину молекул фосфоліпідів. Проте іс-

тотні зсуви спостерігаються для смуг поглинання фосфатної групи. Максимум ν ($P = O$) зміщується з 1265 до 1220 cm^{-1} . Показано, що низькочастотний зсув $\Delta \nu$ ($P = O$) на 20–80 cm^{-1} зумовлений утворенням водневих зв'язків, з якими зв'язують формування гелеподібної структури [4]. Гідратація $P = O$ -груп і зумовлене нею зменшення частотної орієнтації свідчать про те, що найприйнятнішим місцем для зв'язування молекул води є фосфатидна група. Саме за рахунок того, що остання має найбільшу полярність і одночасно донорні ($P-OH$) та акцепторні центри, які беруть участь в утворенні водневих зв'язків, вона здатна формувати гетеромолекулярні асоціати подібно до гелеутворюючих розчинників. Із збільшенням концентрації води до певного критичного значення, коли вона виступає у ролі загущувача, підвищується не тільки в'язкість, але й густина розчину, хоча електростабільність систем при цьому дещо зменшується.

Аналогічні зміни спостерігаються при додаванні в прями емульсії невеликої кількості (0,1–4,0 %) чистих вуглеводневих розчинників (гексан, гептан, октан, нонан, декан), газового конденсату (ГК), нафти, дизельного палива (ДП) та інших нафтопродуктів. На противагу колоїдному розчиненню води в органогелях [4] у гідрофузі спостерігається солюбілізація вуглеводнів, яка супроводжується також інтенсивним зростанням в'язкості (зразки 5–8, табл. 2 і 3) аж до переходу системи в нетекучу пластичну масу (зразки 9–15). Подальше збільшення концентрації ДП до 10 % призводить до обертання фаз, тобто до утворення зворотних емульсій (зразок 11), які за поведінкою і властивостями є повною протилежністю попереднім. Так, з зразків 12–15 (табл. 2 і 3) видно, що ДП зменшує густину вихідних інвертних емульсій, підвищуючи пластичність нетекучої маси аж до перетворення її в рухливу пластичну систему (зразок 16) і далі – у текучу малов'язку інвертну емульсію (зразок 17) з граничною електростабільністю і високою седиментаційною стійкістю. Додаткове введення води до рухливих систем призводить до збільшення їх в'язкості і переходу до пастоподібного стану (зразки 17–20). У зразках 18–23 через високий вміст водної фази (понад 60 %) погіршується електростабільність, тоді як завдяки високій в'язкості седиментаційна стійкість залишається високою навіть при нагріванні до 100 °С. В останніх трьох зразках привертає увагу те, що при додаванні до зворотної системи великої кількості води (до 88 %), не зважаючи на незначну кількість дизельного палива (1,1–4,5 %), система залишається зворотною і стійкою.

У перехідній ділянці співвідношень вода / вуглеводень зростання в'язкості систем відбувається до певного критичного значення вмісту як води, так і вуглеводнів. На нашу думку, вище цієї межі, зумовленої особливостями будови міцелярних структур, напівтверда маса з максимальною кількістю води, що утримується в гідрофільних прошарках везикул, “катається” в над-

лишку води без обертання фаз через значні енергетичні затрати для руйнування створеної структури. Цікаво відмітити, що в перехідній ділянці з додаванням вуглеводнів системи також загущуються до напівтвердої маси з подальшим (понад 10–12 %) підвищенням пластичності зворотних систем (зразки 9–15) і переходу їх до текучих рідин (зразки 16–17). Ці емульсії стійкі в часі завдяки високій асоціації і структурованості молекул фосфатидів в об'ємі через високі значення енергії їх взаємодії та формування водневих зв'язків.

Таким чином, одним із важелів керування типом і властивостями дисперсних систем є вибір співвідношення водної і вуглеводневої фаз. До того ж за достатньої кількості стабілізатора (фосфатидів) консистенцію і в'язкість інвертних емульсій легко регулювати на будь-якій стадії приготування, дотримуючись головної необхідної умови: у разі підвищеної в'язкості до системи додають вуглеводневу фазу до досягнення нею необхідних параметрів, тоді як для загущення емульсії в неї вводять додаткову кількість води.

Треба зазначити, що більшість з одержаних емульсій є не тільки седиментаційно стійкими впродовж тривалого часу, але й термічно стабільними в широкому температурному інтервалі. Зокрема, зразок, що відповідає складу 17 (табл. 2), показано, який в діапазоні температур 20–95 °С система залишається однорідною при постійному витримуванні в термостаті протягом 3 діб. Структурованість і висока стійкість емульсій підтверджуються і результатами дослідження фільтрації на ВМ-6 та ПФП-200. Фільтраційні втрати (у вигляді тонкодисперсної зворотної емульсії) відсутні чи склали від 3 до 6 $\text{cm}^3 / 30 \text{ хв}$ при температурі понад 60 °С.

Додаткові можливості регулювання властивостей одержаних зворотних емульсій надає введення відомих емульгаторів-стабілізаторів, розчинів мінеральних солей, обважнювачів чи газонаповнених твердих частинок. Так, додаткове введення співемульгаторів, наприклад емульталу, полегшує приготування, зменшує тривалість перемішування та підвищує стійкість обернених емульсій при зниженні концентрації фосфатидів та значному покращенні технологічних властивостей (зразки 24–29), що суттєво покращує техніко-економічні та екологічні показники використання емульсій. Зразки 30–32 показують, що при рівному об'ємному співвідношенні водної та вуглеводневої фаз із збільшенням концентрації фосфатидів від 5,5 до 17,8 % відбувається зміна консистенції і збільшення в'язкості при збереженні високої седиментаційної стійкості. При зменшенні концентрації фосфатидів до 10,0–7,7 %, збільшуючи концентрацію водної фази від 30 до 45 %, в'язкість емульсій, як і в попередніх випадках (зразки 17–20), підвищується (зразки 33, 34, 36, 37). Для зразків 35 і 38 характерні досить низькі величини в'язкості і електростабільності, що зумовлено низьким вмістом фосфатидів. Отже, необхідною умовою для покращення даних систем є додавання співемульгато-

рів: емульгату, нафтохіму-1 тощо (зразки 39–42).

Під час проведення низки дослідів (зразки 24–29, 33–38) зазначено, що на властивості зворотних емульсій істотний вплив має хімічний склад дисперсійного середовища. Так, суспензійно-емульсійні системи на основі газоконденсату є більш стійкими через зниження дисперсійної взаємодії між молекулами емульгатора і розчинника, зростання адсорбції молекул ПАР на міжфазову поверхню, ущільнення адсорбційного шару і підвищення структурованості систем.

Таким чином, наведені експериментальні дані свідчать про те, що зміною хімічного складу дисперсійного середовища можна ефективно регулювати агрегативну стійкість та технологічні властивості зворотних емульсій за рівних інших умов їх використання.

Дослідження стійкості цих систем показали, що прямі емульсії з концентрацією наповнювачів 10–30 % стабільні тільки при співвідношеннях “вуглеводнева фаза/вода”, рівних 0,1/0,9, концентрації фосфатидів понад 4 % і температурі, що не перевищує 60 °С. За інших рівних умов через недостатнє об’ємне заповнення систем і низьку адгезію, сформований фосфатидами на поверхні крапель вуглеводневої і твердої фаз адсорбційно-солватний шар виявляється надто слабким і частково руйнується, створюючи тим самим передумови до флокуляції крапель внутрішньої фази і розшарування емульсії. Температура посилює цей фактор і сприяє прискоренню процесу руйнування систем. Навпаки, зворотні емульсії виявилися більш стійкими, оскільки взаємодія первинного моношару радикально зорієнтованих об’ємних гідрофільних груп фосфоліпідів з поверхнею крапель внутрішньої водної фази підсилюється взаємодією ненасичених вуглеводневих ланцюгів олеїнової, ліноленої та інших полієнових жирних кислот, і разом з вуглеводневими радикалами насичених жирних кислот забезпечують не тільки спорідненість міцелярних структур з вуглеводневим середовищем, але й обумовлюють дальню дію складову впорядкованості системи і її ефективне структурування. Цьому, безперечно, сприяє утворення мультишарових везикул, які розділяють краплі води і частинки твердої фази, що попереджає їх коалесценцію. Переконаливим підтвердженням цьому є зміна типу емульсії з прямої на зворотню завдяки інтенсивному перемішуванню дисперсій та незначному збільшенню концентрації вуглеводневої фази (зразки 9, 21–23). На основі широких фізико-хімічних досліджень гідрофузів шляхом синергетичного підсилення практично важливих властивостей активними додатками високодисперсних наповнювачів у роботі одержана низка зворотніх емульсійно-суспензійних систем з регульованою стабільністю, поверхнево-активними і реологічними властивостями в широкому діапазоні густини – від 510 до 1718 кг/м³.

З метою зменшення густини емульсійно-суспензійних систем до них додавали газонаповнені

мікросфери з високою механічною міцністю і густиною 200 кг/м³. Мікросфери погано змочуються водою і органічними розчинниками, тому при їх додаванні в систему слід дотримуватися певного співвідношення водної та вуглеводневої фаз при достатній кількості емульгатора. Так, у системі з підвищеним співвідношенням фаз (вода/вуглеводень = 70,0/30,0), не зважаючи на велику концентрацію фосфатидів (17–24 %), через високу в’язкість в систему вдається ввести не більше 20 % мікросфер. Навпаки, збільшенням вмісту вуглеводневої фази до 40–43 % при значно меншій концентрації фосфатидів (3,5–10 %) отримуємо текучу емульсію, в яку можна ввести до 50 % мікросфер (зразки 43–45). При подальшому збільшенні концентрації мікросфер системи знову втрачають рухливість і стають пастоподібними.

Таким чином, мікросфери зменшують густину емульсій від 940 до 510 кг/м³, змінюючи консистенцію від текучої до пастоподібної та підвищуючи їх агрегативну стійкість. Очевидно, що не зважаючи на велику різницю в питомій вазі дисперсійного середовища і наповнювача через формування фосфатидами трьохмірної сіткоподібної структури, про яку йшлося вище, емульсійно-суспензійні системи залишаються високоструктурованими і легко утримують мікросфери від розділення.

Підвищення густини легко досягається додаванням до емульсій типових обважнювачів – CaCO₃, BaSO₄ тощо (зразки 46–51). При цьому введення їх не тільки не погіршує властивостей систем, а сприяє структуруванню і зменшенню фільтрації. Збільшення кількості твердої фази призводить до підвищенню як густини, так і в’язкості, навіть при не високій концентрації фосфатидів.

Вивчення впливу розроблених композицій на фільтраційні властивості природного кернавого матеріалу Ямбурського газоконденсатного родовища (ЯГКР) з відкритою пористістю 5,3–16,2 % і проникливістю 0,05–0,21 мкм² (неоком) та пористістю 26–38 % і проникливістю 530–860 мкм² (сеноман) показали, що висококонцентровані стійкі інвертні гелі забезпечують якісне і надійне блокування високопроникливих порових матеріалів від фільтрації через них водних розчинів будь-якої мінералізації при перепаді тиску до 5 МПа. Аналіз гістограм після обробки кернавого матеріалу під мікроскопом вказує на те, що гелі добре заповнюють каверни і високопровідні тріщини, тоді як у пісчаниках сеноманського горизонту їх проникливість не перевищує 3 см, а для неокому становить всього 0,5 см. Зворотня промивка цих кернів 2–5-кратними об’ємами дизельного палива чи конденсату дозволяє повністю відновити початкову проникливість. Ці результати разом із широкими можливостями регулювання густини і реологічних властивостей інвертних систем на основі фузів дозволяють рекомендувати їх для глушіння свердловин в умовах як анома-

льно високих, так і аномально низьких пластових тисків.

Малоконцентровані розчини фосфатидів та їх емульсії завдяки низькому міжфазовому натягу на межі поділу як з водою, так і з конденсатом (10^{-1} – 10^{-3} мН/м) [5] дозволяють ефективно зв'язувати значну кількість водно-конденсатних сумішей, що накопичуються у вибоях свердловин. До того ж обсяг видалення води збільшується з підвищенням вмісту конденсату на відміну від відомих систем, у яких ефективність різко падає через пригнічення піноутворення [6].

На основі практичного досвіду роботи на родовищах Західного Сибіру і лабораторних досліджень розчинів фосфатидів у конденсаті (дизельне паливо) та їх малов'язких інвертних емульсій з підвищеним вмістом ПАР розроблена технологічна схема закінчування свердловин ЯГКР, буріння яких проводилося на полімерглинистих розчинах. Особливістю нової технології є висока прониклива здатність вуглеводневого розчину фосфатидів, яка у поєднанні з гідроімпульсною дією під тиском 8–12 МПа на 10–12 режимах з витримкою 3–5 хв дозволяє очистити перфоровану навколосвердловинну зону від залишків бурового розчину і води. Крім того, внаслідок зворотньо-поступального руху в циклі свердловина→пласт→свердловина емульсія проникає вглиб пласта, вбираючи під час руху пластові флюїди. Насичення інвертної емульсії водою призводить до різкого зростання в'язкості і створення бар'єру на шляху припливу води. У той же час при освоєнні свердловин по лінії припливу вуглеводнів емульсія розріджується і забезпечує відновлення фазової проникливості для вуглеводнів та гідрофобізацію поверхні фільтраційних каналів.

Нарешті, поза сумнівом, одержані емульсії можуть бути ефективно використані в якості перфораційного середовища, оскільки вони не містять твердої фази, а завдяки високим структурно-реологічним властивостям утримуватимуть продукти кумулятивної перфорації у завислому стані. До того ж вуглеводневі фільтрати цих систем мають наднизький міжфазовий натяг і високу проникливу здатність, що сприятиме ефективному вилученню продуктів розкладу та залишків бурового розчину в процесі освоєння свердловин.

Висновки

1. Фосфатиди соняшникової олії характеризуються високою поверхневою активністю та зв'язаними з нею яскраво вираженими емульгуючими та стабілізуючими властивостями. З підвищенням концентрації фосфатидів в'язкість та стійкість емульсій зростають.

2. У дисперсних системах на основі фосфатидів соняшникової олії вода відіграє роль структуроутворювача і стабілізатора. Збільшення кількості доданої води підвищує в'язкість і стійкість інвертних емульсій.

3. При достатній кількості фосфатидів консистенцію і в'язкість інвертних емульсій легко регулювати на будь-якій стадії приготування додаванням води чи вуг-

леводнів. Зміною співвідношення водної і вуглеводневої фаз реологічні властивості інвертних емульсій змінюються від текучих легко рухливих з регульованою стійкістю до напівтвердих пастоподібних систем.

4. Додавання співемульгаторів (емультал, нафтохім тощо) полегшує приготування, зменшує тривалість перемішування і підвищує стійкість обернених емульсій при зниженні концентрації фосфатидів та значному покращенні технологічних властивостей, що суттєво поліпшує техніко-економічні та екологічні показники використання емульсій.

5. Додаванням відомих обважнювачів (CaCO_3 , BaSO_4 тощо) густину емульсійних систем можна збільшувати до 1718 кг/м^3 при забезпеченні високої стійкості систем.

6. Наповнення емульсій стабілізованих фосфатидами газонаповненими мікросферами зменшує їх густину до 510 кг/м^3 при збереженні стійкості систем протягом тривалого часу.

7. Завдяки високим технологічним властивостям і можливості керування ними відповідно до умов застосування інвертні емульсії знайдуть широке застосування у нафтогазовидобувній промисловості як технологічні рідини для закінчування та капітального ремонту свердловин.

Література

1. Поп Г.С., Кухар В.П., Білик С.Ф., Пріоритетні напрямки комплексного розв'язання проблеми забезпечення технологічних процесів нафтогазовидобувної промисловості України хімічними речовинами, *Нафтова і газова пром-сть*, 1996, (2), 34–40.

2. Пат. РФ №2092516 МКИ6 С 09 К 7/02. Состав для глушения и заканчивания скважин, И.Г. Зезекало, В.И. Тищенко, В.Ф. Троцкий, О.И. Серга. Опубл. 10.10.97. Бюл. № 28.

3. Щипунов Ю.А., Самоорганизующиеся структуры лецитина, *Успехи химии*, 1997, **66** (4), 328–353.

4. Щипунов Ю.А., Шумилина Е.В., Лецитиновые органогели: Роль полярного растворителя и природа межмолекулярных взаимодействий, *Коллоидн. журн.*, 1996, **58** (1), 123–132.

5. Поп Г.С., Біленька В.І., Кучеровський В.М., Екологічно чисті поверхнево-активні системи для закінчування і капітального ремонту свердловин, *Матеріали наук.-техн. конф. "Підвищення ефективності використання поверхнево-активних речовин в нафтогазовидобутку"*, Івано-Франківськ. І-ФДТУНГ. 27–30.03.2000 р., 82–85.

6. Поп Г.С., Кучеровський В.М., Гереш П.А., Техніко-економічний аналіз результатів впливу технологічних жидкостей на призабойну зону продуктивних пластів газоконденсатних месторождений, *Обз. информ. Сер. Разработка и эксплуатация газовых и газоконденсатных месторождений*. Москва, ВНИИЭгазпром, 1995, 101.

Надійшла до редакції 21 травня 1998 р.

Состав и коллоидно-химические рычаги управления свойствами эмульсий на основе фосфатидов подсолнечного масла

Г. С. Поп, В.И. Биленька

*Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,
Украина, 02094 Киев, ул. Мурманская, 1; факс: (044) 573-25-52*

Исследованы состав и свойства гидрофузов подсолнечного масла, а также эмульсионно-суспензийные системы на их основе. Установлено, что как гидрофуз, так и его составные – фосфатиды – характеризуются высокой поверхностной активностью, имеют отчетливо выраженные эмульгирующие и стабилизирующие свойства. На основе гидрофуза получен ряд прямых и обратных эмульсий, а при введении твердых наполнителей – эмульсионно-суспензийные системы в широком диапазоне содержания ингредиентов. Изучены их коллоидно-химические свойства. Показано, что экологически чистые дисперсные системы, полученные на основе фосфатидов подсолнечного масла, характеризуются высокой вязкостью и седиментационной стойкостью. Установлены основные рычаги управления коллоидно-химическими и практически важными свойствами инвертных эмульсий и эмульсионно-суспензийных систем изменением соотношения водной и углеводородной фаз, добавление эмульгаторов-стабилизаторов, утяжелителей, газонаполненных твердых частиц. Полученные инвертные системы можно использовать в нефтегазовой промышленности в качестве технологических жидкостей для заканчивания и капитального ремонта скважин.

Composition and colloid-chemical levers controlling properties of emulsions on the basis of sunflower oil phosphatides

G.S. Pop, V.I. Bilenka

*Institute of Bioorganic and Petrochemistry, National Academy of Ukraine,
1, Murmanskaya Str., Kyiv, 02094, Ukraine, Fax: (044) 573-25-52*

The sunflower oil hydrofuses composition and properties along with emulsion-suspension systems on their basis have been studied. It has been found out that hydrofuses as well as his components possess high surface activity and have been distinctly expressed emulsifying and stabilizing properties. A number of direct and reverse emulsions has been obtained on the basis of hydrofuses and in case of solid fillers being introduced – emulsive – suspension system in a wide range of ingredient content. Their colloid-chemical properties have been studied. It has been illustrated that ecologically safe disperse systems, obtained on the basis of sunflower oil phosphatides, are characterized by high viscosity and sedimentation stability. Main operation levers of colloid-chemical and important from the practical point of view invert emulsion properties and emulsive – suspension systems by changing of hydro- and hydrocarbons phase correlation, emulsifier-stabilizer addition, weight-increasers, gas-filled solid particles. It has been found out that the inverted systems could be successfully used as technological liquids in oil-gas producing industry for completing and capital repairing of drillholes.