

МЕТОДЫ УСИЛЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНО-ПОВЕРХНОСТНЫХ ПРОЦЕССОВ ВОЗДЕЙСТВИЯ НА НЕФТЕЗАГРЯЗНИТЕЛЬ НЕФТЕЗАГРЯЗНЕННОЙ ПОЧВЫ

К.С.Гасанов, Ф.З.Абдуллаев, А.Ф.Абдуллаев

Специальное конструкторское технологическое бюро по комплексной переработке минерального сырья (СКТБ КПМС с ОП) НАНА AZ1143 г. Баку пр. Г. Джавида 31;

Отмыв пленки нефтезагрязнителя с поверхности минеральных частиц является результатом сложного совместного действия молекулярно-поверхностных явлений (избирательного смачивания, градиента поверхностной энергии) и механических усилий водного моющего потока. Для повышения эффективности их очистки в работе рассмотрены методы усиления молекулярно-поверхностных процессов воздействия на нефтезагрязнитель загрязненной почвы. Экспериментами установлено, что использование органического растворителя, щелочной среды промывных вод и неионогенных поверхностно-активных веществ в промывных технологиях очистки нефтезагрязненных почв водным моющим раствором приводит к усилению молекулярно-поверхностных процессов воздействия на пленку нефтезагрязнителя почвы.

Безопасное отношение человека к окружающей природной среде – проблема современного общества, привлекающая к себе пристальное внимание, так как ухудшение среды обитания пагубно сказывается на здоровье человека и его трудоспособности.

Нефтедобывающая промышленность является потенциально опасным загрязнителем окружающей среды. Вредное воздействие человека на элементы окружающей среды – воду, почву, растительный и животный мир, обусловлено токсичностью природных углеводородов и разнообразных химических веществ, используемых в технологических процессах бурения, добычи и подготовки к транспорту нефти. В экологически неблагоприятных регионах в связи с добычей нефти, сопровождающейся нарушениями экологической безопасности, произошли изменения в составе и функциях этих элементов с нарушением круговорота веществ и энергии в природе, условий жизни и обитания всех живых организмов. К числу таких регионов относится и Абшеронский полуостров [1]. В научной деятельности и производственной практике СКТБ КПМС с ОП НАНА на протяжении многих лет вносит свой мощный вклад в оздоровление окружающей среды при решении экологических проблем в районах нефтедобычи, при ликвидации последствий аварийных разливов нефти в местах её хранения и

транспортировки. При этом в рамках выполнения хоздоговоров и участия в международных проектах производится мониторинг окружающей среды, разрабатываются мероприятия по утилизации нефтешламов, по оздоровлению почвенной экологии и восстановлению нарушенных нефтезагрязненных грунтов и почвенного покрова. Так, в ходе проведения научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ была разработана промывная технология утилизации нефтешламов, нефтезагрязненных грунто-почв, основанная на их отмыве водным моющим раствором поверхностно-активных веществ с использованием органического растворителя.

Согласно разработанной технологии очистки нефтезагрязненной почвы, выбранная из мест залегания, доставляется к переработке для отмыва ее водным моющим раствором с использованием органического растворителя. Моющий процесс – это комплекс сложных явлений с большим разнообразием в составе и природе загрязнений, с большим разнообразием природы отмываемых поверхностей и многообразием применяемых моющих средств. Известные до настоящего времени результаты многочисленных исследований [2-3] и полученные выводы связаны с изучением процессов отмыва масляных загрязнений с матерчатой и отполированной металлической поверхностей, отмыва битуминозных песков, либо процессов

вытеснения нефти из нефтенасыщенных песков при глубинной добыче нефти в условиях высоких давлений и температур.

Очистка нефтезагрязненной почвы отмывом поверхности минеральных частиц от нефтезагрязнителя моющим водным раствором хотя и согласуется с основными закономерностями известных процессов, однако специфические особенности объекта исследования, т. е. нефтезагрязненной почвы, с её многообразием по составу минералов и свойств, и необходимость проведения процесса отмыва в щадящих, мягких условиях по температуре и давлению для сохранения её жизнеспособности, требуют особых подходов при решении поставленной задачи и особого анализа при оптимизации процесса в целом.

Особенность подходов заключается в использовании теоретически обоснованных методов механического, химического и физико-химического техногенных воздействий, составляющих сущность разработанной промывной технологии очистки нефтезагрязненной почвы, основанной на отмыве водой нефтезагрязнителя, сосредоточенного в труднодоступных, гидрофобизованных участках пор и капилляров агрегированной структуры почвы. Набор используемых приемов и методов в целом определяется необходимостью предоставления воде, как нефтewымывающему агенту, при зачистке поверхностей частиц минералов благоприятных для неё условий, а также максимального доступа к нефтезагрязнителю, находящемуся в затаённых и труднодоступных участках пор и капилляров агрегированной почвы.

В основе используемых методов лежит понимание и знание природы нефтезагрязненной почвы и свойств остаточной нефти, входящей в её состав и находящейся на поверхности частиц слагающих почву минералов в виде пленки граничного слоя с прочной молекулярной связью и наслоенного поверх неё слоя нефтяного покрытия [4].

Вытеснение нефти водой с поверхности частиц нефтезагрязненной почвы является сложным процессом, который зависит от многих факторов: от грануло-

метрического состава минеральной твердой фазы почвы, в особенности от количества в нём глинистой фракции; от структуры порового пространства и степени диспергирования агрегатов и микроагрегатов; от поверхностных свойств и химического состава нефти и вымывающей её воды и ряда других. С учетом наработанного опыта и результатов проведенных исследований, связанных с отмывом нефтезагрязненных почв, из перечисленных выше факторов, поверхностное натяжение на межфазной границе раздела нефть – вода является важнейшим, влияющим на процесс очистки почвы и характеризующим поверхностную активность нефти, загрязняющей почву. Величина межфазного поверхностного натяжения в свою очередь зависит от содержания в вымывающей воде и нефтях поверхностно-активных веществ, и оно тем меньше, чем выше их поверхностная активность и чем больше концентрация адсорбированных поверхностно-активных веществ на границе раздела двух несмешивающихся фаз. Изменения величины межфазного поверхностного натяжения на границе несмешивающихся фаз происходят в молекулярно-поверхностных процессах с изменением концентрации поверхностно-активных веществ, адсорбированных на границе раздела этих фаз, либо с изменением поверхностной активности поверхностно-активных веществ, входящих в состав этих фаз.

В результате молекулярно-поверхностных процессов отмыва нефтезагрязненной почвы водно-моющий раствор проникает в объем нефтезагрязнителя минеральных частиц, диспергируя его, с образованием капель, выносимых потоком воды с поверхности минералов в виде эмульсии. Механически усилия потока воды только тогда проявляет свое действие на тонкие нефтяные плёнки, закрепленные на поверхности частиц, когда молекулярно-поверхностные процессы, протекающие на границе раздела, уже подготовили плёнку нефтезагрязнителя к отрыву [5]. При отмыве нефтезагрязненной почвы роль молекулярно-поверхностных процессов является определяющей, а усиление этих

процессов будет содействовать повышению эффективности её отмыва.

Целью настоящей работы является изложение результатов исследований, направленных на разработку методов усиления молекулярно-поверхностных процессов воздействия на нефтезагрязнитель, покрывающий поверхность минеральных частиц почвы.

Для проведения экспериментов в качестве объекта исследований служила остаточная нефть, выделенная из нефтезагрязненной почвы районов Бузовны и Балаханы полуострова Абшерон. Остаточную нефть извлекали из почвы в аппарате Соклетта, а в качестве экстрагента был использован предварительно высушенный бензол, марки «чда». Бензольный экстракт нефти освобождали от бензола выпариванием на водяной бане, а нефть анализировали по стандартным методам испытания. Физико-химические показатели остаточных нефтей, выделенных из нефтезагрязненных почв районов

Бузовны и Балаханы полуострова Абшерон, представлены в таблице № 1. Химический состав этих нефтей представлен в таблице № 2. Из результатов анализа остаточных нефтей, входящих в состав нефтезагрязненных почв, видно, что исследуемые нефти не содержат легких фракций, являются выветренными, содержат смолы, асфальтены, органические кислоты и углеводороды, выкипающие в широком интервале температур.

В разработанной промывной технологии утилизации нефтезагрязненных почвогрунтов для достижения высокой степени их отмыва используется метод разбавления нефтезагрязнителя - слоя нефти покрытия минеральных частиц нефтезагрязненной почвы, для чего в моющую водную систему вводится органический растворитель. Разбавляя слой нефти покрытия минеральных частиц нефтезагрязненной почвы, органический растворитель значительно снижает вязкость этой нефти и ослабляет тем самым

Таб.1. Физико-химические показатели остаточных нефтей, выделенных из нефтезагрязненных почв полуострова Абшерон в Балаханах и Бузовнах.

Наименование показателя	Значение показателя для остаточной нефти		Метод испытания
	Балаханов	Бузовнов	
1. Фракционный состав, °С/% об.	100 -260/4,0 >260- разложение	100 -160/2,5 >160-разложение	ГОСТ 2177
	32-110/13 110-155/17 155-220/9,5 >225-разложение	34-110/16 115-155/27- 155-158-разложение	
2. Кислотность, мгКОН/г	0.168	0.097	ASTMD 664
3. Вязкость при 50 °С, кинематическая, сСт	76.0	50.9	ASTMD 445
4. Плотность при 20 °С, кг/м ³	955	957	ГОСТ 3900
5. Температура вспышки, °С в закрытом тигле	95.0	93.0	ASTMD 93
6. Температура застывания, °С	-18	-21	ГОСТ 20287

Таб. 2. Химический состав нефтей выделенных из нефтезагрязненной почвы районов Бузовны и Балаханы Абшеронского полуострова

Наименование показателя	Значение показателя (район отбора почвы)		Методы испытания
	Бузовны	Балаханы	
Содержание, % масс:			
асфальтены	6.71	9.3	IP143
смолы	1.16	4.95	ГОСТ 11826
парафины C ₁₉ – C ₃₅		1.23	ГОСТ 11821

коагуляционные связи между гидрофобизованными минеральными частицами почвы. Используемый в технологическом процессе органический растворитель по своей природе сходный с нефтезагрязнителем, входящим в состав нефтезагрязненной почвы, относится к керосиновой фракции нефти. После процесса очистки он остается в составе извлеченной из нефтезагрязненной почвы «остаточной нефти». Для изучения закономерностей влияния органического растворителя на молекулярно-поверхностные процессы воздействия на нефтезагрязнитель нефтезагрязненной почвы в ниже описанных экспериментах был использован модельный растворитель толуол марки «чда».

В настоящей работе было исследовано межфазное поверхностное натяжение толуольных растворов остаточных нефтей, выделенных из загрязненной почвы районов Бузовны и Балаханы, на границе с дистиллированной водой при температуре 20 ± 1 °С. Кроме того, было исследовано также межфазное поверхностное натяжение при температуре 20 ± 1 °С толуольных растворов этих же остаточных нефтей с массовой долей нефти 25% на границе с водным раствором поверхностно-активного вещества (ПАВ) ОП-10.

Использованное неионогенное ПАВ ОП-10 по физико-химическим показателям отвечает требованиям и нормам ГОСТ-8433-81, является продуктом взаимодействия алкилфенола с окисью этилена [6] и соответствует формуле: $RC_6H_4O[CH_2CH_2O]_nH$. Своеобразное строение этого ПАВ обуславливает его поверхностную активность, т. к. оно имеет асимметричную (дифильную) молекулярную структуру, состоящую из полярных и

неполярных групп. В его молекуле содержится гидрофобный алкиларильный радикал, являющийся неполярной и нерастворимой в воде частью молекулы, и полиэтиленгликолевый остаток, представляющий полярную и водорастворимую группу.

Было также исследовано влияние реакции среды на межфазное поверхностное натяжение толуольных растворов исследуемых нефтей с массовой долей нефти 25% на границе с водным раствором гидроксида натрия при температуре 20 ± 1 °С.

Для приготовления водных растворов ПАВ ОП-10 и гидроксида натрия была использована дистиллированная вода. Межфазное поверхностное натяжение на границе двух несмешивающихся жидкостей нефть – вода (эрг/см^2) определяли методом измерения объема капель [7-8]. В проведенных экспериментах исследование поверхностных свойств распространялось на системы, состоящие из двух жидких фаз – воды (водных растворов ПАВ или гидроксида натрия) и толуольного раствора остаточной нефти. Измерения поверхностного натяжения на границе фаз были проведены для систем с равновесным распределением компонентов (водный раствор, толуольный раствор нефти) между фазами при температуре 20 ± 1 °С. Равновесие достигалось многодневным настаиванием фаз.

При модифицировании минеральных частиц поверхностно-активными веществами изменяется природа поверхности и сила взаимодействия между частицами. В связи с этим провели исследования для изучения влияния адсорбции неионогенного поверхностно-активного вещества ОП-10 на агрегативную устойчивость частиц чистой и нефтезагрязненной почвы.

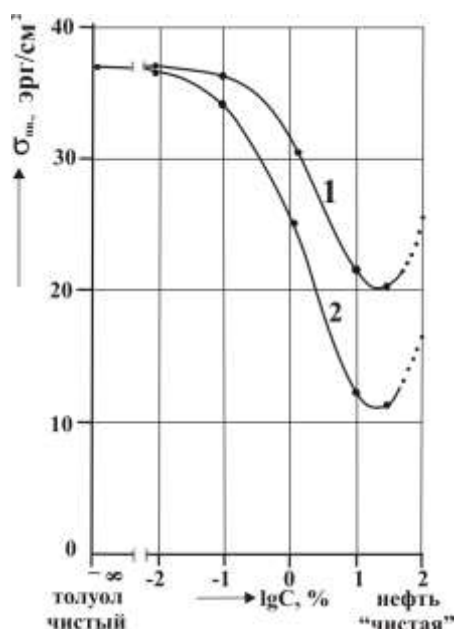
Для этого величину адсорбции ОП-10 из его водного раствора (дисперсионная среда) на частицах почвы (дисперсная фаза) рассчитывали по разности начальной и равновесной концентраций, определяемых по калибровочной изотерме межфазного поверхностного натяжения на границе раздела толуола с водным раствором ОП-10. Седиментационный удельный объём осадка почвы произвольно осаждаемого из водного раствора ОП-10 равновесной концентрации при температуре 20⁰С определяли по стандартной методике отстаиванием суспензии в течение 24-х часов с последующим замером высоты седиментационного осадка. По полученным резуль-

татам экспериментов строили зависимость удельного седиментационного объёма осадков чистой и нефтезагрязненной почвы от величины адсорбции ОП-10 на поверхности частиц минералов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты исследования поверхностной активности остаточных нефтей, выраженные зависимостью межфазного поверхностного натяжения на границе нефть – вода при температуре 20 ± 1⁰С от концентрации этих нефтей в толуоле, представлены изотермой поверхностного натяжения на рис. 1.

Рис.1. Зависимость межфазного поверхностного натяжения толуольных растворов нефтей на границе с дистиллированной водой от концентрации нефти в толуоле при температуре 20±1⁰С: 1 – для толуольного раствора нефти, выделенной из загрязненной почвы района Бузовны, 2 – для толуольного раствора нефти, выделенной из загрязненной почвы района Балаханы.



Изотермы поверхностного натяжения для исследуемых нефтей (рис. 1) дают схожие по закономерностям изменения $\sigma_{\text{вн}}$ результаты. Так, при малых концентрациях нефти в толуоле до массовой доли 0.2% поверхностное натяжение для растворов этих нефтей почти не изменяется и примерно равно поверхностному натяжению для чистого толуола 36.6 эрг/см². С увеличением концентрации нефти в толуоле свыше 0.2% масс. поверхностное натяжение начинает снижаться, переходя в крутое падение до концентрации нефтей 23.1% масс., соответствующей минимальному значению поверхностного натяжения равному 20.0 эрг/см² для раствора нефти, выделенной из почвы района Бузовны и

11.5 эрг/см² для раствора нефти, выделенной из почвы района Балаханы. Начиная с концентрации нефти в толуоле, равной 23.1 % масс., поверхностное натяжение для обоих растворов начинает плавно увеличиваться, переходя в крутой подъём. При этом с увеличением их концентрации в толуоле наблюдается непрерывность и устойчивость в увеличении поверхностного натяжения для обеих нефтей. Увеличение поверхностного натяжения прослеживали до концентрации исследуемых растворов нефтей, равных 50.0% масс со значением по оси абсцисс $\lg C$, равным 1.699. Исследование поверхностной активности нефтей для их растворов с концентрацией нефтей выше 50%, было связано с

трудностями прохождения этих растворов через капилляр сталогмометра, обусловленными их увеличивающейся вязкостью. Поэтому поверхностное натяжение нефтей при их концентрации 100%, т. н. «чистых» нефтей, определяли экстраполяцией результатов $\sigma_{\text{вн}}$, соответствующих концентрации их растворов в толуоле равных 50%, к 100% концентрации на рис. 1. При этом оказалось, что поверхностное натяжение на границе с дистиллированной водой для «чистых» остаточных нефтей, выделенных из почвы в Бузовнах и Балаханах, при температуре $20 \pm 1^\circ\text{C}$ равны соответственно 25.0 и 17.5 эрг/см².

Величина межфазного поверхностного натяжения на границе нефть–вода зависит от содержания в вымывающей воде и нефтях поверхностно-активных веществ, и оно тем меньше, чем больше концентрация адсорбированных поверхностно-активных веществ на разделе двух несмешивающихся фаз, что подтверждается теорией адсорбции ПАВ на границе раздела несмешивающихся жидкостей нефть–вода [9-11]. Из данных, приведенных в таблице № 1 и № 2, видно, что исследуемые остаточные нефти отличаются содержанием поверхностно-активных веществ, каковыми являются смолы, асфальтены и органические кислоты.

Так, остаточная нефть, выделенная из нефтезагрязненной почвы района Бузовны, в 1.7 раз больше содержит смол и в 1.5 раза меньше содержит асфальтенов, чем остаточная нефть, выделенная из почвы района Балаханы. Последняя же в 1.7 раз больше содержит органических кислот. Такие большие различия в составе исследуемых нефтей позволяют сделать вывод о влиянии природы ПАВ этих нефтей на их поверхностную активность и объяснить закономерности изменения $\sigma_{\text{вн}}$ на рис. 1.

Сравнительно большую поверхностную активность остаточных нефтей, выделенных из почвы района Балаханы, можно объяснить сравнительно большим содержанием в её составе органических кислот. Очевидно, что повышенное содержание органических кислот в составе этой нефти является более сильным

фактором, влияющим на её поверхностную активность, чем повышенное содержание смол в составе нефти, выделенной из почвы района Бузовны, отличающейся меньшей поверхностной активностью.

Обнаруженную закономерность снижения межфазного поверхностного натяжения на границе с дистиллированной водой для обеих нефтей с увеличением их концентрации в растворе толуола при исследовании кривой рис. 1, начиная от чистого толуола, можно объяснить изменением их поверхностной активности. Действительно, с увеличением концентрации остаточных нефтей в растворе толуола увеличивается концентрация поверхностно-активных веществ, входящих в состав этих нефтей, как в объеме раствора толуола, так и на границе раздела фаз нефть – вода, что и приводит к повышению их поверхностной активности и понижению межфазного поверхностного натяжения. Тенденция снижения поверхностного натяжения сохраняется с ростом концентрации нефтей до определённого значения их концентрации, после чего наблюдается рост поверхностного натяжения. Такое изменение на межфазной границе нефть–вода теперь уже можно увязать со снижением поверхностной активности остаточных нефтей.

Снижение поверхностной активности нефтей с повышением их концентрации в толуоле очевидно связано со снижением концентрации поверхностно-активных веществ, как в объёме раствора толуола, так и на границе раздела фаз, что можно объяснить межмолекулярным взаимодействием поверхностно-активных веществ.

Таким образом, результатами экспериментов (рис.1) мы проследили изменения поверхностной активности исследуемых нефтей и наблюдали как повышение, так и понижение ее значений в зависимости от концентрации нефтей в толуоле или в зависимости от степени разбавления нефти толуолом, если исследование кривой на рис.1 начать от «чистой» нефти.

Исходя из полученных результатов, следует отметить, что методом разбавления органическим растворителем слоя нефти покрытия минеральных частиц нефтезаг-

рызненной почвы, помимо отмеченного выше снижения вязкости остаточной нефти, достигается повышение ее поверхностной активности за счет образования оптимальной концентрации поверхностно-активных веществ в объеме.

Использование же органического растворителя в промывных технологиях очистки нефтезагрязненной почвы водным моющим раствором приводит к усилению молекулярно-поверхностных процессов воздействия на нефтезагрязнитель нефтезагрязненной почвы за счёт повышения концентрации поверхностно-активных веществ на межфазной границе нефть–вода и тем самым к повышению эффективности её очистки.

Отмыв прилипшего слоя нефтезагрязнителя к поверхности частиц загрязненной почвы можно осуществить только принудительным его диспергированием с отмываемой поверхности. Степень диспергирования нефтезагрязнителя до состояния капелек в процессе его очистки с поверхности минералов будет зависеть как от избытка механической работы, вводимой в моющую систему, так и от эмуль-

гирующей способности моющего раствора. Помимо механического воздействия потока на прилипший слой оказывают влияние молекулярно–поверхностные процессы, усилением которых можно достичь повышения эффективности отмыва поверхности частиц.

Исходя из изложенного, для усиления молекулярно-поверхностных процессов воздействия на пленку нефтезагрязнителя почвы было также исследовано влияние реакции среды на межфазное поверхностное натяжение толуольных растворов исследуемых нефтей с массовой долей нефтей 25% на границе с водным раствором гидроксида натрия. В таблице №3 представлены результаты экспериментов, характеризующие зависимость межфазного поверхностного натяжения толуольных растворов исследуемых нефтей от концентрации гидроксида натрия в водном растворе. Как видно, гидроксид натрия в водном растворе, формируя щелочную среду, значительно влияет на снижение межфазного поверхностного натяжения.

Таб. 3. Зависимость межфазного поверхностного натяжения $\sigma_{\text{нв}}$ толуольного раствора (с массовой долей нефти 25 %) остаточных нефтей, выделенных из нефтезагрязненной почвы Бузовны и Балаханы, на границе водного раствора NaOH от концентрации NaOH при 20 °С.

Массовая доля NaOH в воде, %	Межфазное поверхностное натяжение $\sigma_{\text{нв}}$, эрг/см ² на границе раздела фаз: толуольный раствор нефти – вода (водный раствор NaOH)	
	для нефти, выделенной из нефтезагрязненной почвы района Бузовны	для нефти, выделенной из нефтезагрязненной почвы района Балаханы
0.0	20.05	10.30
0.005	12.00	3.99
0.01	6.90	3.20
0.02	3.10	1.60
0.04	1.71	0.90
0.06	1.60	0.80

При этом межфазное поверхностное натяжение для нефти, выделенной из загрязненной почвы района Бузовны уменьшилось с 20.05 эрг/см² до значения 1.60 эрг/см², а для нефти, выделенной из загрязненной почвы района Балаханы, межфазное поверхностное натяжение уменьшилось с 10.30 эрг/см² до значения 0.80 эрг/см².

Выше было показано, что величина

поверхностного натяжения зависит от содержания в составе нефтей ПАВ, и оно тем меньше, чем больше концентрация адсорбированных ПАВ на границе раздела двух несмешивающихся фаз нефть – вода. Концентрация ПАВ в пограничном слое зависит не только от содержания их в составе самой нефти, но и от содержания их в составе воды и от способности воды выщелачивать ПАВ, входящие в состав

остаточных нефтей.

Исходя из этого, полученные результаты экспериментов, характеризующие влияние щелочной воды на снижение поверхностного натяжения, можно объяснить обогащением её поверхностно-активными веществами в результате омыления органических кислот, входящих в состав нефти.

Таким образом, щелочная среда промывных вод, усиливая молекулярно-поверхностные процессы воздействия на пленку нефтезагрязнителя почвы, будет способствовать повышению эффективности её отмыва.

Результаты проведенных экспериментов показывают, что вытеснение из пористой среды, каковой является гидрофобная, скоагулированная нефтезагрязненная почва, нефти водой зависит от физико-химических свойств и состава как нефти, так и моющего водного раствора. Моющее действие воды протекает на трехфазной границе раздела вода-твердое вещество-нефтезагрязнитель и контролируется поверхностными силами. Вымывающая способность воды зависит от величины поверхностного натяжения на границе раздела нефть-вода и краевого угла смачивания на границе нефть – твердая поверхность. Введение активных добавок ПАВ и смачивающих агентов в вымывающую воду способствует снижению межфазного поверхностного натяжения $\sigma_{нв}$, приводит к проникновению водного раствора ПАВ в объем нефти на

поверхность минералов, диспергируя её с образованием капель и снижает краевой угол смачивания, обеспечивая отрыв нефтяных капель с загрязненной поверхности. В результате адсорбции ПАВ слой нефтезагрязнителя на поверхности частиц загрязненной почвы будет диспергирован, эмульгирован, после чего становится возможным унос капель нефти с потоком воды [12].

Исходя из изложенного, было исследовано влияние ПАВ ОП-10 на снижение межфазного поверхностного натяжения на границе нефть-водный раствор ПАВ. Было исследовано межфазное поверхностное натяжение толуольных растворов остаточных нефтей с массовой долей нефти 25%, выделенных из загрязненной почвы районов Бузовны и Балаханы, на границе с водным раствором ОП-10. Ранее было установлено (рис.1), что межфазное поверхностное натяжение толуольных растворов остаточных нефтей с массовой долей нефти 25% на границе с дистиллированной водой, выделенных из загрязненной почвы остаточной нефти из района Бузовны, равно 20.05 эрг/см², а Балаханы равно 10.3 эрг/см². Измерением межфазного поверхностного натяжения водного раствора ОП-10 переменной концентрации на границе с толуольным раствором этих нефтей с массовой долей нефти 25%, были получены результаты экспериментов, представленные в таблице № 4. Как видно использование в качестве ПАВ ОП-10 приводит к значительному

Таб.4. Зависимость межфазного поверхностного натяжения $\sigma_{нв}$ толуольного раствора (с массовой долей нефти 25 %) остаточных нефтей, выделенных из нефтезагрязненной почвы Бузовны и Балаханы, на границе с водным раствором ОП-10 от концентрации ОП-10 при 20 °С.

Массовая доля ОП-10 в воде, %	Межфазное поверхностное натяжение $\sigma_{нв}$, эрг/см ² , на границе раздела фаз: толуольный раствор нефти – вода (водный раствор ОП-10)	
	для нефти, выделенной из нефтезагрязненной почвы района Бузовны.	для нефти, выделенной из нефтезагрязненной почвы района Балаханы.
0.0	20.05	10.3
0.01	10.51	9.30
0.02	9.21	7.90
0.04	7.93	6.30
0.06	7.10	6.00
0.08	6.80	5.80
0.10	6.4	5.70

снижению поверхностного натяжения толуольных растворов нефтей на границе с водным раствором ОП-10. При этом межфазное поверхностное натяжение на границе нефть – водный раствор ОП-10 для нефти, выделенной из загрязненной почвы района Бузовны, уменьшилось с 20.05 эрг/см² до значения 6.4 эрг/см², т. е. в 3.1 раза, а для нефти, выделенной из загрязненной почвы района Балаханы, уменьшилось с 10.3 эрг/см² до значения 5.3 эрг/см², т. е. 1.9 раза. Такое различие в снижении поверхностного натяжения на границе нефть – вода под влиянием ПАВ ОП-10 можно объяснить различием в величинах адсорбции его на поверхности раздела фаз, различием в его концентрации на этой поверхности.

Введение активных компонентов в состав водного раствора снижает поверхностное натяжение на границе с пленкой нефти, покрывающей поверхность частиц. В результате адсорбции ПАВ пленка нефти эмульгирует и создаются условия для уноса капель эмульгированной нефти с потоком воды при очистке поверхности частиц. В основе отмеченных условий лежат процессы адсорбционного модифицирования поверхности частиц нефтезагрязненной почвы с изменением молекулярных свойств поверхности ориентированной адсорбцией. Величина же адсорбции ПАВ характеризует молекулярную природу твердых поверхностей и изменения на них, происходящие после модифицирования их поверхностно-активными веществами. Так, авторы работы [13] описали ход адсорбционного процесса ПАВ на частицах коллоидного кремнезема. Полярная поверхность покрывается адсорбированным ПАВ, ориентированным по отношению к ней таким образом, что частицы кремнезема становятся гидрофобными. При более высокой концентрации ПАВ на первичном адсорбированном слое происходит дополнительная адсорбция, и на поверхности формируется сдвоенный слой ПАВ. При этом оказывается, что полярные группы ПАВ во втором слое ориентируются уже наружу, сообщая поверхности гидрофильные свойства.

В связи с изложенным был изучен характер адсорбции неионогенного ПАВ ОП-10 на поверхности частиц чистой и нефтезагрязненной почвы и влияние величины адсорбции ОП-10 на агрегативную устойчивость частиц нефтезагрязненной почвы, на взаимодействие между ними. Исходя из полученных результатов, построили зависимость удельного седиментационного объема осадков почвы от величины адсорбции ОП-10 на поверхности минералов (рис. 2). Для сравнения эти зависимости исследовали и для чистого су-

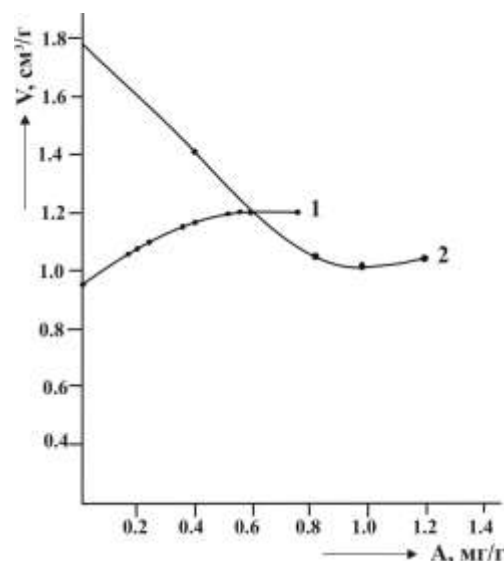


Рис.2. Зависимость удельного седиментационного объема (V) осадков суспензии чистого суглинка – 1 и нефтезагрязненного суглинка – 2 от степени модифицирования поверхности их частиц – величины адсорбции ОП-10 (A).

глинка. Из представленного рисунка видно, что процесс формирования коагуляционных структур водных суспензий чистого и нефтезагрязненного суглинков протекает совершенно различно. Как видно, повышение степени модифицирования поверхности частиц суглинков вызывает небольшое увеличение удельного седиментационного объема осадка для чистого суглинка и резкое уменьшение удельного седиментационного объема осадка для нефтезагрязненного. При модифицировании поверхности частиц чистой почвы образуются более рыхлые системы,

о чем и свидетельствует увеличение объема структуры. Объем седиментационного осадка нефтезагрязненного порошка уменьшается с переходом из состояния с рыхлой коагуляционной структурой в состояние со структурой плотной упаковки и наоборот, объем осадка увеличивается с переходом его из состояния со структурой плотной упаковки к состоянию со структурой рыхлой упаковки, чем и определяются основные видимые различия при плотной и рыхлой упаковках осадка. Полученные результаты изменения объемов седиментационных осадков связаны с ориентацией молекул ОП-10 при их адсорбции на поверхности частиц суглинка. Своей гидрофильной группой молекула ОП-10 ориентируется к поверхности чистого суглинка с изначально гидрофильной поверхностью минералов, а гидрофобной группой - к среде и происходит небольшое снижение гидрофильности в целом гидрофильной поверхности частиц осадка чистого суглинка. В случае же нефтезагрязненного суглинка с изначально гидрофобной поверхностью частиц минералов при адсорбции молекул ОП-10 они своей гидрофобной группой ориентируются к поверхности частиц породы, а гидрофильной - к среде. В результате поверхность частиц нефтезагрязненного суглинка в водной среде гидрофилизуется.

Отмыв пленки нефтезагрязнителя с поверхности минеральных частиц, является результатом сложного совместного действия молекулярно-поверхностных явлений (избирательного смачивания, градиента поверхностной энергии) и механических усилий водного моющего потока. Исходя из результатов проведенных экспериментов, механизм отмыва нефтезагрязнителя с поверхности минеральных частиц почвы моющим раствором с использованием органического растворителя можно представить следующим образом.

Очистка поверхности минеральных частиц почвы предусматривает удаление с поверхности твердого тела прилипшей к ней пленки нефтезагрязнителя (нефти, нефтепродуктов). В процессе очистки происходит замена поверхности раздела твердое тело–нефтезагрязнитель на поверх-

ность раздела твердое тело–раствор моющего вещества и нефтезагрязнитель–раствор моющего вещества. В качестве моющих веществ в экспериментах настоящей работы рассмотрены поверхностно-активные вещества: мыла, образуемые омылением водным щелочным раствором органических кислот в составе самой нефти, и неионогенный ОП-10. Используемый в процессе отмыва поверхности минеральных частиц органический растворитель разжижает нефтезагрязнитель, снижая многократно его вязкость, и образует оптимальную концентрацию поверхностно-активных веществ самого нефтезагрязнителя в его объеме.

В результате адсорбции поверхностно-активных веществ на поверхности пленки нефтезагрязнителя и чистой поверхности минеральных частиц снижается поверхностное натяжение на границе раздела моющий раствор–загрязнение и моющий раствор–поверхность твердого тела. Поверхностно-активные вещества, адсорбируясь как на поверхности твердого тела, так и на поверхности пленки нефтезагрязнителя, благодаря образованию гидрофильного слоя поверхностно-активных веществ, способствуют отделению частиц нефтезагрязнения от твердой поверхности, так как улучшение смачиваемости отмываемой поверхности водой в условиях избирательного смачивания означает понижение смачивания ее нефтезагрязнителем [14]. Тогда, под влиянием неизменившегося поверхностного натяжения на границе твердое тело–нефтезагрязнитель, в результате возникновения градиентов поверхностной энергии, последний соберется в каплю. При этом слой молекул поверхностно-активных веществ, адсорбированных на капельках нефтезагрязнителя, будет придавать устойчивость образовавшейся эмульсии и этим способствовать удалению загрязнения вместе с моющим раствором. Образование адсорбционных слоев поверхностно-активных веществ вокруг частиц нефтезагрязнителя, обеспечивая эмульгирование отмываемых загрязнений, препятствует их вторичному оседанию на очищенной твердой поверхности.

ВЫВОДЫ

1. Методом разбавления органическим растворителем слоя нефти покрытия минеральных частиц нефтезагрязненной почвы достигается повышение ее поверхностной активности за счет образования оптимальной концентрации поверхностно-активных веществ, входящих в состав нефти. Использование органического растворителя в промывных технологиях очистки нефтезагрязненной почвы водным моющим раствором приводит к усилению молекулярно-поверхностных процессов воздействия на нефтезагрязнитель почвы.
2. Щелочная среда водного моющего раствора и использование неионогенного ПАВ усиливают молекулярно-поверхностные процессы воздействия на нефтезагрязнитель почвы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гасанов К.С., Абдуллаев Ф.З., Исмаилов Н.М. Изменения и эволюционные процессы во взаимодействии нефти и нефтезагрязненного почвенного профиля. //Хим. проблемы. 2003. №3. С.30.
2. Ребиндер П.А. Физико-химия моющего действия. 1935. С. 210.
3. Корецкий А.Ф. Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук. 1974. вып.6. № 14. С. 28.

4. Гасанов К.С., Абдуллаев Ф.З., Лятифов Ф.И. //Процессы нефтехимии и нефтепереработки. 2006. № 2 (25). С. 62.
5. Клепиков Е. С. //Коллоидный жур. 1972. т. 34. № 1. С. 68.
6. Мизуч К.Г., Лапина Р.А. // Химическая наука и промышленность. 1959. т. 14. № 15. С. 592.
7. Методы испытания водных растворов ПАВ. М. :НИИТЕХИМ. 1965. Вып. 1,2.
8. Смирнов Ю.С., Петров А.А., Позднышев Г.Н. // Труды Института Гипросток-нефть. 1963. С.3.
9. Кочмарев А.Т. Влияние поверхностных свойств нефти и воды на нефтеотдачу. /Сб. Вторичные методы добычи нефти и методы поддержания пластового давления на промыслах СССР. 1950. С. 78.
10. Кусаков М.М. Методы определения физико-химических характеристик нефтяных продуктов. ОНТИ. 1936.
11. Гурвич Л.Г. Научные основы переработки нефти. 1940. С.143.
12. Гасанов К.С., Абдуллаев Ф.З., Лятифов Ф.И. // Химические проблемы. 2006. № 3. С. 426.
13. Kouzmann W. //Advances in Protein Chemistry. 1959. Vol. 14. Academia Press. New York, p.38
14. Воюцкий С. С. Курс коллоидной химии. Москва. : Химия. 1964.

НЕФТЛЯЧИРКЛЯНМИШ ТОРПАГЛАРЫН НЕФТЧИРКЛЯНДИРИЪИСИНЯ МОЛЕКУЛЪАР-СЯТЦ ПРОСЕЛЯРИНИН ТЯСИРИНИН АРТЫРЫЛМАСЫ ЦСУЛЛАРЫ

Г.С.Щаянов, Ф.З.Абдуллаев, А.Ф.Абдуллаев

Минерал щиссяъиклярин сятциндян нефтчиркляндириъи юртыцн йууълмасы, молекуляр-сятц щадисляринин (сечъи ислатма, сятци енержинин градиенти) вя су иля йума ахънынын механики саяляринин бирэя тясиринин тязацирцин мирякъаб нятыгъасидир. Онларын тямизлямя эффективлийини артырмаг ццн ишдя чирклянмиш торпаглары нефтчиркляндириъисиня молекуляр-сятц проселяринин тясиринин артырма цсуллары бахылмашдыр. Тяъриби йолла мцяййян едилмишдир ки, цзви щялледиги, гяляви мцитли йума сулары вя гейри ионеген сятци-актив маддялярдян истифадя етмякля нефтлячирклянмиш торпаглары сулу йума мяцдлулда йума технологийаларыля тямизлямяк молекуляр сятц проселяринин торпабын нефтчиркляндириъисинин юртыцня тясирини артырыр.

INTENSIFICATION METHODS OF MOLECULAR-SURFACE INFLUENCE PROCESSES ON OIL-POLLUTER OF OIL-POLLUTED SOIL

G.S.Hasanov, F.Z.Abdullaev, A.F.Abdullaev

Washing of a film of oil-polluter from the surface of mineral particles is a result of complex joint action of molecular-surface phenomena (selective moistening, gradient of surface energy) and mechanical efforts of water washing outflow. For increasing of effectiveness of their treatment in the work we considered the influence methods of molecular-surface processes influence oil-polluter of polluted soil. It was established that the use of organic solvent, alkali media of washing waters and non-ionogene surface-active substances in

washing technologies of the treatment of oil-polluted soil by washing water solution leads to the intensification of molecular surface processes of influence on oil-polluted soil films.