

## ЗАВИСИМОСТЬ ОПТИЧЕСКОЙ ПЛОТНОСТИ ЭМУЛЬСИЙ «НЕФТЕПРОДУКТ – ВОДА» ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ ДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ

А.С. Чердакова, к.б.н.<sup>1</sup>, С.В. Гальченко<sup>1</sup>, к.б.н., доцент; Е.В. Воробьева<sup>2</sup>, к.т.н.,

<sup>1</sup>Рязанский государственный университет имени С.А. Есенина, г. Рязань

390000, г. Рязань, ул. Свободы, 46, тел. 8-910-503-28-34

<sup>2</sup>Рязанский институт (филиал) Московского политехнического университета, г. Рязань

E-mail: [s.galchenko@rsu.edu.ru](mailto:s.galchenko@rsu.edu.ru)

**Аннотация:** В статье изложены результаты научного эксперимента по оценке зависимости оптической плотности эмульсии «нефтепродукт – вода» от концентрации дисперсной фазы. В качестве объектов исследований рассматривались: веретенное, вазелиновое, компрессорное и промышленное масла, бензин и мазут.

Работа выполнена в рамках реализации гранта РФФИ № 16-45-620165 p\_a «Исследование процессов очистки нефтесодержащих сточных вод методом пневмосепарации при внесении гумата калия».

**Abstract:** The article presents the results of a scientific experiment on the evaluation of the dependence of the optical density of the oil-water emulsion on the concentration of the dispersed phase. As objects of research were considered: spindle, vaseline, compressor and industrial oils, gasoline and mazut.

The work was carried out within the framework of the RFBR grant No. 16-45-620165 "Study of the processes of cleaning oily wastewater by the method of pneumoseparation when introducing humate of potassium".

На любом промышленном предприятии, где нефтепродукты и вода являются компонентами технологического процесса, образуются большие количества стоков, загрязненных примесями нефтепродуктов. Существующие методы очистки не позволяют снизить их содержание до величины ПДК. Поэтому актуальна разработка новых принципов глубокой очистки сточных вод, при которой стоки необходимо рассматривать как многокомпонентные коллоидные системы эмульсионного типа с высокой агрегативной устойчивостью [3], что требует изучения специфических физико-химических свойств эмульсий типа «нефтепродукт-вода» и в первую очередь, их дисперсности и оптических свойств.

Исходя из современных представлений об агрегативной устойчивости эмульсий, можно предположить, что результаты определения содержания дисперсной фазы спектральными методами должны существенно зависеть от ее дисперсности [1]. Между тем, этот фактор практически не учитывается при использовании стандартного метода определения концентрации дисперсной фазы в промышленных стоках. В связи с этим, нами было проведено специальное исследование этого вопроса.

В промышленной практике используется фотоколориметрический метод с предварительной экстракцией нефтепродукта четыреххлористым углеродом с последующим анализом содержания примеси. Однако, учитывая тот факт, что в водной среде, особенно в присутствии различных ионов электролитов, растворенных в воде, образуются прочные комплексы между капельками нефтепродукта, четыреххлористого углерода и ионами, которые могут переходить в экстракт и исказить результаты анализа, мы посчитали необходимым провести дополнительное изучение данной методики.

Ранее нами был успешно опробован экспресс-метод анализа концентрации нефтепродукта, сущность которого заключается в измерении оптической плотности системы непосредственно в водной фазе. Капельки исследуемых нефтепродуктов подкрашивались нерастворимым в воде красителем (Судан III). Предварительно строились калибровочные графики зависимостей оптической плотности образцов D от концентрации соответствующего нефтепродукта C<sub>н-п</sub>. Кроме того, дополнительно был проведен цикл исследований по определению точности измерений, полученные данные были подвержены статистической обработке.

Графическая форма зависимостей оптической плотности от концентрации дисперсной фазы, представленная на рисунке 1, одинакова для всех исследованных нефтепродуктов. Она разделяется на три отрезка. На отрезке C<sub>н-п</sub>=0÷5 мг/л график функции D=f(C<sub>н-п</sub>) в большинстве случаев характеризуется небольшой кривизной. На втором отрезке в интервале концентраций нефтепродуктов C<sub>н-п</sub> = 5÷50 мг/л эта функция характеризуется строгой линейной зависимостью. В области C<sub>н-п</sub> > 50 мг/л график функции вновь становится криволинейным, и его форма существенно зависит от химического состава примеси.

Мы предполагаем, что изменения функций в точках, соответствующих концентрациям нефтепродукта 5 и 50 мг/л, объясняют изменения дисперсной структуры системы.

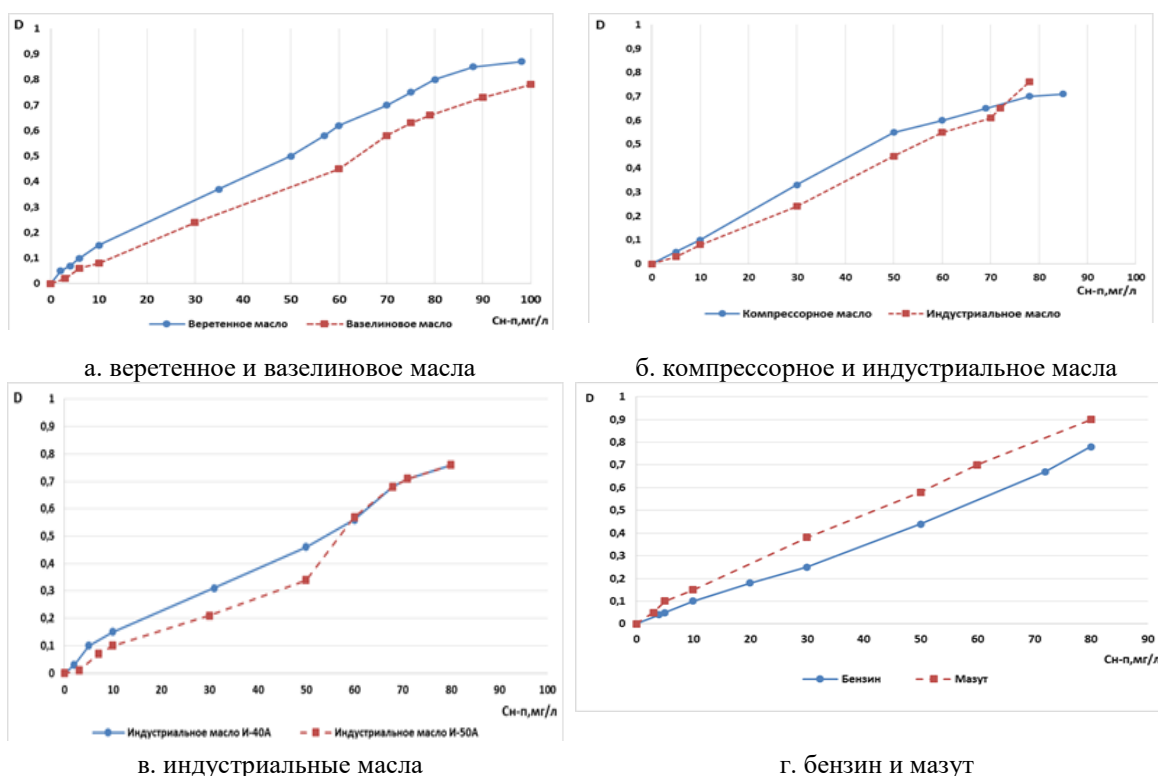


Рис. 1. Зависимость оптической плотности эмульсий «нефтепродукт – вода» от их концентраций

На основании сравнительного анализа полученных зависимостей оптической плотности всех эмульсий на основе изучаемых веществ и воды при концентрациях менее 50 мг/л, было установлено, что свойства систем и их структура близки друг к другу. Наблюдаемые различия в вязкости, текучести и других реологических свойств, устойчивости эмульсий, дисперсного состава являются несущественными.

Монодисперсность частиц устойчивых эмульсий нефтепродукта в воде и связанная с этим линейная зависимость оптической плотности эмульсий от концентрации органической фазы позволила широко использовать в наших исследованиях фотоколориметрический метод для анализа содержания примесей нефтепродуктов в эмульсиях.

При анализе концентрированных эмульсий ( $C_{n-p} > 50 \text{ мг/л}$ ) было отмечено, что неоднородность размеров частиц отрицательно сказывается на воспроизводимости результатов измерений. То есть, для исследуемых эмульсий в каждом из указанных диапазонов зависимости  $D=f(C_{n-p})$  должны описываться различными математическими функциями. Данный факт свидетельствует о том, что коллоидная структура эмульсий в этих областях концентрации нефтепродукта различна. Нами был проведен регрессионный анализ полученных зависимостей с использованием различных функций: (табл. 1 – 3).

Были рассмотрены следующие возможные виды функций:

линейная  $D = a + bC_{n-p}$ ;

степенная  $D = a C_{n-p}^b$ ;

экспоненциальная  $D = a \exp(b C_{n-p})$ ;

логарифмическая  $D = a \ln C_{n-p}$

Выбор наиболее адекватной функции осуществлялся по величине коэффициента корреляции: чем он ближе к единице, тем лучше данная функция описывает зависимость оптической плотности эмульсий от концентрации нефтепродукта.

Таблица 1

Результаты анализа полученных зависимостей  $D=f(C_{н-п})$  в области  $C_{н-п}=0\div 5$  мг/л.

Нефтепродукт	Экспоненциальная регрессия			Логарифмическая регрессия		
	a	b	r	a	b	r
Бензин	0.0192	0.2771	0.9978	0.0202	0.0348	0.9020
Масла:						
веретенное	0.0435	0.1692	0.9954	0.0460	0.0347	0.9744
вазелиновое	0.0192	0.2133	0.9997	0.0214	0.0201	0.9318
КС-19	0.0158	0.2305	0.9999	0.0181	0.0168	0.9420
И-5А	0.0153	0.1996	0.9872	0.0174	0.0132	0.9880
И-40	0.0278	0.2010	0.9730	0.0258	0.0318	0.8736
И-50	0.0162	0.2813	0.9983	0.0154	0.0350	0.9237
Мазут	0.0305	0.1335	0.9861	0.0335	0.0146	0.9937
Средние значения	0.0234	0.2246	0.9922	0.0247	0.0251	0.9412

Таблица 2

Результаты анализа полученных зависимостей  $D=f(C_{н-п})$  в области  $C_{н-п}=5\div 50$  мг/л (линейная регрессия)

Нефтепродукт	$a_0$	$b_0$	r	a	b	r
Бензин	0.0030	0.0154	0.9855	-0.0592	0.0120	0.9088
Масла:						
веретенное	0.0173	0.0178	0.9464	0.0560	0.0096	0.9969
вазелиновое	0.0059	0.0104	0.9739	0.0117	0.0079	0.9956
КС-19	0.0046	0.0092	0.9746	0.0511	0.0090	0.9776
И-5А	0.0052	0.0075	0.9611	-0.0238	0.0093	0.9981
И-40	0.0132	0.0133	0.9755	0.0449	0.0090	0.9993
И-50	0.0020	0.0136	0.9864	0.0170	0.0085	0.9800
Мазут	0.0117	0.0104	0.9082	-0.0084	0.0096	0.9971
Средние значения	0.0060	0.0104	0.9640	0.0112	0.0094	0.9817

\*Примечание. Величины a и b – коэффициенты регрессии, r – коэффициент корреляции. Индекс «0» соответствует диапазону концентрации примеси  $C_{н-п} = 0\div 5$  мг/л, коэффициенты без индекса –  $C_{н-п} = 5\div 50$  мг/л.

Таблица 3

Результаты анализа полученных зависимостей  $D = f(C_{н-п})$  в области  $C_{н-п} = 5\div 50$  мг/л (степенная регрессия)

Нефтепродукт	$a_0$	$b_0$	r	a	b	r
Бензин	0.0237	0.7269	0.9793	0.0120	1.0490	0.9804
Масла:						
Веретенное	0.0448	0.5649	0.9929	0.0127	0.9563	0.9911
Вазелиновое	0.0193	0.7344	0.9906	0.0023	1.3014	0.9898
КС-19	0.0148	0.8844	0.9860	0.0258	0.7603	0.9298
И-5А	0.0179	0.4912	0.9989	0.0048	1.1599	0.9541
И-40	0.0278	0.6936	0.9805	0.0059	1.1095	0.9993
И-50	0.0199	0.7524	0.9781	0.0009	1.5667	0.9350
Мазут	0.0339	0.3290	0.9992	0.0041	1.1966	0.9945
Средние значения	0.0253	0.6471	0.9882	0.0086	1.1375	0.9718

Как следует из полученных данных, представленных в таблицах 1 – 3, в области малых концентраций эмульсий ( $C_{н-п} = 0\div 5$  мг/л) различных нефтепродуктов средние статистические коэффициенты корреляции имеют следующие значения:

- при линейной регрессии –  $r = 0.9640$ ,
- при логарифмической –  $r = 0.9412$ ,
- при степенной –  $r = 0.9885$ ,
- при экспоненциальной –  $r = 0.9922$ .

Таким образом, в этой области концентрация нефтепродукта в эмульсии описывается наилучшим образом экспоненциальной функцией. Среднее стандартное отклонение  $\Delta D$  в этой области равно  $\sim 0.15$ , относительная ошибка измерения  $\sim 3\%$ , что вполне приемлемо.

В области средних концентраций  $C_{н-п} = 5 \div 50$  мг/л, как следует из данных табл. 2, исследуемая зависимость подчиняется линейной функции, что хорошо коррелируется с визуальной оценкой представленных графиков. Количественные значения коэффициентов регрессии различных нефтепродуктов сравнительно мало отличаются друг от друга; это позволяет использовать их средние значения при анализе стоков на содержание нефтяных примесей различного химического состава.

При  $C_{н-п} > 50$  мг/л дисперсия результатов измерений значительно больше по сравнению с предыдущими данными. Мы считаем, что это связано с неоднородностью дисперсного состава и структуры нефтепродукта. Для этой области концентраций ( $C_{н-п} = 50 \div 100$  мг/л) нами также был осуществлен поиск функции, адекватно описывающей экспериментально полученные результаты. В этом диапазоне концентраций были получены следующие коэффициенты корреляции:

для линейной функции коэффициент корреляции  $r = 0.9850$ ,

для логарифмической функции  $-r = 0.9705$ ,

для степенной функции  $r = 0.9540$ ,

для экспоненциальной функции  $-r = 0.9445$ .

Наличие трех диапазонов концентраций эмульсий, где исследуемая зависимость  $D=f(C_{н-п})$  аппроксимируется разными функциями, объясняется, вероятно, изменениями в структуре гидратных оболочек, окружающих капли нефтепродуктов. При малых их концентрациях расстояния между дисперсными частицами велики, взаимодействие между ними практически отсутствует и частицы масел совершают свободное броуновское движение. Образование коллоидной структуры в этом случае связано с адсорбцией ионов  $OH^-$  или  $H_3O^+$ , присутствующих в дистиллированной воде вследствие установления ионного равновесия ее диссоциации. При малых концентрациях дисперсной фазы, когда объем адсорбционной фазы незначителен, этих ионов, по-видимому, не хватает, чтобы образовать вокруг капель насыщенный двойной электрический слой. Однако образование, в этом случае, связей типа «диполь – наведенный диполь» на границе «нефтепродукт – вода» приводит к возникновению достаточно прочных оболочек из молекул воды, адсорбированных на поверхности масел, которые препятствуют слипанию частиц дисперсной фазы.

При концентрации нефтепродукта более 50 мг/л между водными оболочками соседних частиц возникает когезионное сцепление, и коллоидный раствор переходит в гель с тиксотропными свойствами. Полученные нами данные позволяют сделать определенные заключения о структуре эмульсий типа «нефтепродукт-вода».

Во-первых, тот факт, что коэффициенты регрессии и корреляции для различных нефтепродуктов близки друг другу по численным величинам, свидетельствует о том, что структура соответствующих эмульсий (строение и размеры мицелл, толщина их водных оболочек) приблизительно одинакова.

Во-вторых, сопоставление коэффициентов «а», «b» и  $r$  для бензина и мазута привело нас к выводу, что структура эмульсий в малой степени зависит от вязкости, поверхностного натяжения и других физических свойств различных углеводородов.

Литература.

1. Воробьева, Е.В. Коллоидно-химические свойства многокомпонентных эмульсий типа «масло-вода» и разработка способа очистки воды от примесей нефтепродуктов методом пневмосепарации: дисс. ... канд. техн. наук: 03.02.08 / Елена Владимировна Воробьева; Моск. гос. откр. ун-т. – М., 2011. – 158 с.
2. Гальченко С.В., Чердакова А.С., Воробьева Е.В. Обоснование методики получения устойчивых эмульсий нефтепродуктов, содержащихся в сточных водах. //Известия Самарского научного центра Российской академии наук – 2016, том 18, № 2 (2). С. 313-318.
3. Кувшинников, И.М., Черепанова, Е.В. Устойчивость эмульсий нефтепродуктов в воде и способы их коагуляции. // Энергосбережение и водоподготовка. – 2009. – № 3. – С. 50 - 56.