

РАЗРАБОТКА ЭКСПРЕССНЫХ ДИФФУЗИОННЫХ НАНОМЕТОДОВ АНАЛИЗА НЕФТИ В ВОДЕ

А.М. Сарсенов, профессор, директор научного центра

*Актюбинский университет им. С. Башиева,
тел.: 8 (7132)55-41-88; e-mail: sarsenova_madina93@mail.ru*

Г.Н. Паршина, профессор

*Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, г. Астана,
тел.: 87017106339; e-mail: parshina_gn@mail.ru*

М.А. Сарсенова, студентка

*Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, г. Астана,
тел.: 87013526947; e-mail: sarsenova_madina93@mail.ru*

Рецензент: Алыков Н.М.

В работе рассматриваются основы двух нанометодов анализа содержания нефти в воде. Рассмотрен механизм и принцип происходящих явлений (диффузионный межфазный перенос молекул). Показаны области практического применения изученных методов анализа.

Bases of two nanomethods of oil determination dissolved in water are described in this article. The authors have discussed principles and mechanism of happening phenomenon (diffusion and molecular transform between different phases). The article contains information on practical use of these analytical methods.

Ключевые слова: диффузионный нанометод, нефть, газ, месторождения, диффузионный межфазный перенос молекул.

Key words: diffusion nanometod, oil, gas, fields, diffusion phase transfer of molecules.

I. Методы анализа на основе принципа гигрометрии.

Анализ нефти в лабораториях, основанный на методах ее экстрагирования и взвешивания, длителен, трудоемок и требует специального оборудования, дефицитных реагентов и использования точных аналитических весов [1, 2], поэтому мы предлагаем использовать более простые и доступные нанометоды.

Необходимо отметить, что при пороговых концентрациях нефти, определяемых по запаху (органолептически), на воде не обнаружено образования нефтяных пленок, нет также торможения процесса самоочищения вод. Особо важно, что пороговые концентрации по запаху в сотни раз меньше доз и концентраций, которые могут оказаться вредными для человека.

В данной работе исследована зависимость разности показаний «сухого» и «влажного» термометров от общей концентрации нефти в воде. Использована известная методика психрометрического определения относительной влажности воздуха при помощи гигрометра по разности показаний «сухого» и «влажного» термометров, но вместо сосуда с чистой водой кончик одного из одинаковых термометров смачивали из стаканчика с различной концентрацией нефти (при помощи хлопчатобумажной ткани).

Для работы использована нефть месторождения Мартыши в Атырауской области с удельным весом (0,8880).

Опыт заключался в следующем: приготавливали нефтяные эмульсии с разными концентрациями и наблюдали, как эта концентрация влияет на испаряемость. Концентрация растворенного вещества влияет на испаряемость, которая, в свою очередь, влияет на температуру.

Головной раствор готовили интенсивным смешиванием 8 мг дистиллированной воды с 2 мл нефти до получения эмульсии. Затем пипеткой отбирали 1 мл эмульсии и эту аликвоту растворяли в рассчитанных объемах водной фазы, часть которой в количестве 20 мл использовали для увлажнения кончика «влажного» термометра.

Измерения проводили после установления теплового равновесия, т.е. достижения не имеющих показаний термометров (5–7 мин). опыты проводили в трехкратной повторности. Затем вычисляли средние данные.

Исходные данные представлены в таблице 1.

Таблица 1

**Зависимость разности показаний термометров Δt
от концентрации нефти в воде (мг/л) (комбинированная зависимость)**

№ п/п	C, мг/л $\times 10^4$	Δt , C°
1	0,2530	3,4
2	0,5060	3,2
3	0,7590	3,0
4	1,0120	2,9
5	1,2650	2,8
6	1,5180	2,4
7	1,7710	2,3
8	1,9810	2,2
9	2,2770	2,1
10	2,7830	2,0
11	3,2890	1,8
12	4,0480	1,6
13	4,5540	1,4
14	5,0600	1,2
15	x [*]	2,5

Примечание: методом интерполяции найдем, что $x = 1,4547$ (истинное значение $x = 1,5000$, % ошибки = 4,53).

Из таблицы 1 видно, что между указанными величинами существует явная пропорциональная зависимость. При увеличении концентрации нефти в 20 раз Δt уменьшается на 2,2 C°. Это связано с подавлением процесса испарения нефти с поверхности водной фазы, что, в свою очередь, ведет к увеличению температуры «влажного» термометра и к приближению его показаний к показаниям «сухого» термометра.

Наблюдаемое явление в соответствии с законами физической химии объясняется с позиции понятия «скрытой теплоты» испарения молекул воды. Модификация опыта может быть проведена путем сравнения показаний «влажного» термометра не с показаниями «сухого» термометра, а с показаниями третьего термометра, смоченного дистиллированной водой, причем показания последнего (третьего) термометра должны быть ниже показаний термометра, кончик которого увлажнен водой загрязненной нефтью.

По результатам опыта можно сделать вывод, что данную методику возможно использовать с применением точных термометров для быстрой количественной экспресс-оценки концентрации нефти, после проведения соответствующего контрольного опыта в исследуемой водной фазе.

Контрольные опыты можно производить при смачивании «влажного» термометра чистой водой или водой с известной (заданной) концентрацией нефти.

Опыты проводили с помощью настенного гигрометра-психрометра типа ВИТ-2.

Следует подчеркнуть, что предварительно необходимо производить калибровку, т.е. в каждой серии опытов получить зависимость Δt° от C (мг/л) для водных растворов с известной концентрацией различных солей и нефтепродуктов.

Затем проводим опыт с неизвестной концентрацией нефти в воде, зная для нее Δt , и по калибровочной зависимости находим C_x .

II. Методы анализа на основе принципа изотермической перегонки.

Следующая серия опытов проведена с использованием метода изотермической перегонки соляной кислоты. В методе используются недефицитные и недорогие реагенты и оборудование: эксикатор, стаканчики на 50 мл, соляная кислота средней концентрации (2–5 н.), универсальная индикаторная бумага или рН-метр ЭВ-74, фенолфталеин или метилоранж, бюретка и коническая колба для титрования.

В эксикатор ставили стаканчик с соляной кислотой (3 н.) в количестве 25 мл, во второй стаканчик наливали дистиллированную воду в таком же объеме, а в третий стаканчик наливали эмульсию нефти в воде с концентрацией 0,3 мг/л. Через определенный интервал времени, в нашем случае 3 часа, измеряли рН раствор рН-метром и универсальным индикатором. При длительных экспериментах (до 5 дней) кислотность водных растворов определяли методом титрования.

Полученные данные приведены в таблице 2.

Таблица 2

Сравнительное измерение рН чистой воды и водонефтяной эмульсии при изотермической перегонке соляной кислоты в эксикаторе

№	рН эмульсии	рН воды	№	рН эмульсии	рН воды
1	5,5	5,0	8	4,0	3,2
2	5,4	4,9	9	3,5	2,7
3	5,3	4,8	10	3,0	2,2
4	4,9	4,2	11	2,6	1,8
5	4,7	4,0	12	2,3	1,5
6	4,5	3,8	13	2,0	1,3
7	4,3	3,5	14	1,8	1,0

Как видно из таблицы 2, этот метод определения загрязненности воды нефтью является достаточно чувствительным, и после калибровки его можно использовать на практике.

При проведении аналогичного опыта с длительной выдержкой растворов (до 10 суток) и определения кислотности путем титрования 0,01 н. раствором гидроксида натрия нами подтверждено, что кислотность эмульсии изменяется значительно меньше и при прочих равных условиях на титрование эмульсии воды нефтью уходит на 1,0–2,0 мл щелочи меньше, как это видно из данных таблицы 3.

Таблица 3

Изменение объема титранта для дистиллированной воды по сравнению с водонефтяной эмульсией при диффузии паров соляной кислоты через поверхность раздела фаз (титрант – 0,01 н. NaOH). В числителе – значения для воды, а в знаменателе – для эмульсии

Время суток	Объем титранта, мл	Время суток	Объем титранта, мл
1	3,0/2,0	6	7,5/6,5
2	4,0/3,0	7	8,5/7,3
3	4,8/4,0	8	9,1/7,9
4	5,7/4,8	9	10,0/8,0
5	6,0/5,5	10	10,2/8,5

На 11 сутки (данные не вошли в таблицу) максимальная разница между объемом титранта для дистиллированной воды и эмульсии составила $11,0 - 8,9 = 2,1$ мл, т.е. около 20 %. Результаты опытов можно считать вполне достоверными, так как ошибка титрования обычно равна 2–3 %, а величины установленных нами эффектов достигают 20 %.

С целью сокращения времени анализа и получения калибровки одновременно с проведением самого эксперимента удобно в эксикатор ставить 5–6 одинаковых стаканчиков с различной известной концентрацией нефти (один из стаканчиков – с неизвестной концентрацией), а в центре между ними следует ставить раствор HCl.

Если есть необходимость анализа нефти и нефтепродуктов в почвах, то следует извлекать их из навески почвы подходящим растворителем, а затем, получив соответствующую новую калибровку, продолжить анализ по описанным выше методикам.

Таким образом, мы установили, что тонкая, молекулярная, наноструктурированная, нефтяная пленка на поверхности воды значительно препятствует, с одной стороны, испарению молекул воды из жидкой в газовую фазу, а с другой стороны, препятствует диффузии газообразной соляной кислоты из газовой фазы в раствор. Оба эти явления можно использовать для разработки экспресс-методов количественного определения концентрации нефти в воде.

Разработанные методы можно использовать из-за их простоты и надежности в полевых условиях, при проведении массовых анализов, а также при проведении учебно-исследовательских лабораторных работ в курсах физической химии, экологии и др.

Во всех естественных науках, а также при геоэкологических исследованиях, исходным материалом для последующей обработки являются количественные результаты анализа. Поэтому эти два новых метода, пригодные как для полевых, так и для лабораторных исследований, можно рекомендовать для дальнейшего распространения и внедрения.

Интересно, что оба предлагаемых метода пригодны для анализа не только нефти и нефтепродуктов, но и для анализа других веществ: коллоидных и истинных растворов органических и неорганических веществ, а также ПАВ.

Библиографический список

1. *Краткая химическая энциклопедия*. – М. : Советская энциклопедия, 1987. – С. 1–5.
2. *Лурье Ю. Ю.* Анализ производственных сточных вод / Ю. Ю. Лурье. – М. : Химия, 1985. – 538 с.
3. *American Chemical Abstracts. USA (1907–2011)*. – New York, 2011.