

The background image shows a large industrial drilling rig in a snowy field. The rig is a complex structure of metal towers and pipes, with a prominent vertical tower in the center. To the left, there is a blue cylindrical tank on a trailer. To the right, a yellow crane is visible. The sky is clear blue with a few light clouds. The overall scene is an industrial site in a winter or high-altitude environment.

Поверхностно-активные вещества  
(ПАВ), классификация свойства и  
условия применения.

ПАВ'ы – это полимерные вещества, у которых каждая молекула содержит два комплекта атомов или групп (функциональных групп):

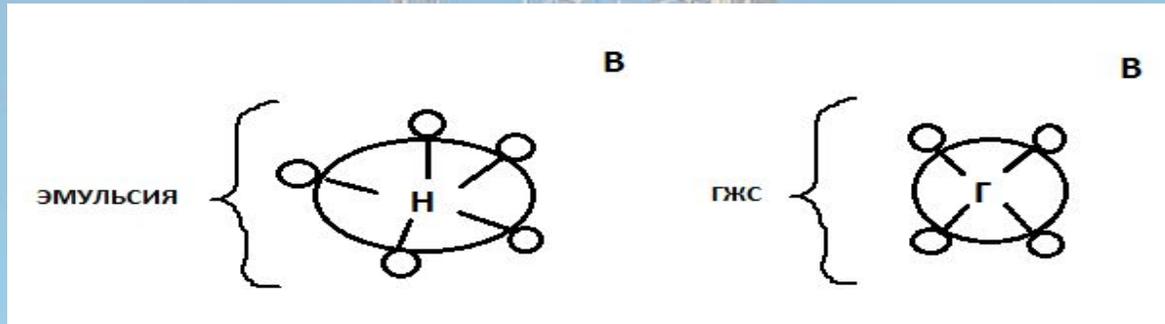
одна группа – полярная, и следовательно притягивается к полярной поверхности – такой как вода ( + - ) т.е. это гидрофильная группа

другая группа – неполярная, гидрофобная-органогфильная

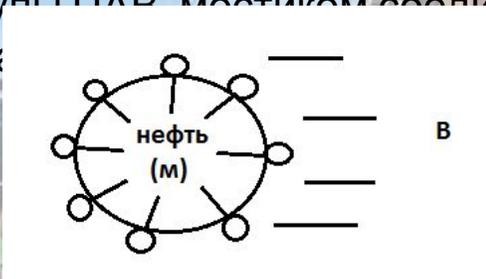
это дает полимерная композиция, этих групп – получается целое семейство молекул симметрией гидрофобных и гидрофильных групп – меняющихся в рядах – повторяющихся.

Особые свойства молекул ПАВ: в растворах – это способность существовать (адсорбироваться) их на границе раздела гидрофобных и гидрофильных (например, М и В) поверхностей. Молекулы мостиком их (на поверхности) соединяют, снижая энергию системы ( $\sigma \downarrow$ ) граница раздела;

Нефть-вода ( углеводор. – вода), что позволяет получать капельки – эмульгирования: или неионообразования или газ-вода



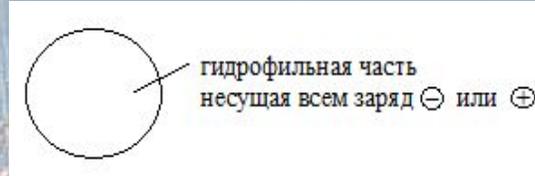
Особые свойства ПАВ – способность молекул ПАВ: 1) существовать на границе раздела гидрофобных и гидрофильных поверхностей; 2) молекулы ПАВ, мостиком соединяющих эти поверхности; снижают поверхностное натяжение – энергию системы и делают ее стабильной



Границы раздела двух фаз; которые модифицируются ПАВ'ом  
(Примеры ПАВ в системах)

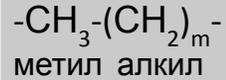
границы раздела фаз		Функция ПАВ
Неполярная фаза	Полярная фаза	
Нефть	Вода	Эмульгатор – прямая эмульсии
Воздух	Вода	Вспениватель или пеногаситель
Сталь	Вода	Смазка, ингибитор коррозии
Сталь	Глина	Детергент – повышение буримости хороших пород
Глина	Вода	Диспергатор
Нефть	Глина	Нефтесмачивающий агент – эмульгатор обратных эмульсий

$R \rightarrow C_n H_m$  - у.в. радикал  
органогфильная часть



**Неполярная группа (органогфильный)**

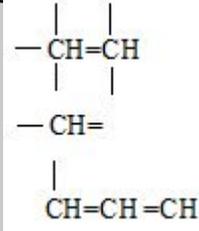
Чаще всего представлена природными маслами, жирами, нефтью:



содержатся ненасыщенные связи в молекуле:



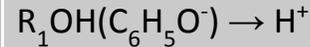
возникает возможность присоединять заряды это связь между атомами углерода прочная:



**Полярная группа – гидрофильная дает заряд**

- гидроксильная  $OH^-$

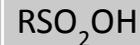
- фенольная



- карбоксильная



- сульфонатная

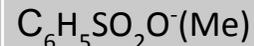


соли сульфоновых кислот



метил сульфонат

- бензен сульфонат ион



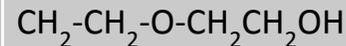
- сульфатная



- аминная



- эфирная



- алкильная группа в ПАВ'ах

Унивалентный радикал, имеющий общую формулу:  $C_n H_{2n+1}$

- Алкил (алкильная группа) общее название одновалентных остатков насыщенных алифатических углеводородов:

$CH_3$  – метил

$C_2H_5$  – этил

$CH_3-(CH_2)_2$  – пропил

$(CH_3)_2 CH$  – изопропил

$CH_3 (CH_2)_3$  – бутил

$(CH_3)_2 CH CH_2$  – изобутил

Алкилирование – введение алкильной группы молекулы органического соединения, а так же получение алкильных производных химических элементов.

Или: алкилирование – введение в молекулы органических или неорганических соединений остатка насыщенного углеводорода алкила, например метила  $CH_3$  (метилованных), этила  $C_2H_5$  (этилированных) для получения высокооктанового топлива, ПАВ'ов, антиоксидантов (!)

Введения остатка ароматического углеводорода – арила напр фенола  $C_6H_5$  – это арилирование

## Классификация ПАВ

1 признак: характер водных растворов

**1 группа:** Спирты и жирные кислоты (низкие и средние гемологи)

Отражающие

- истинные молекулярные ( $10^{-7} - 10^{-8}$  см) дисперсные системы
- ПАВ раздроблены до отдельных молекул;
- адсорбционные слои не обладают особыми механическими свойствами, отличаются от свойств поверхности слоя;
- стабилизирующее действие обусловлено поверхностной активностью -  $\sigma \downarrow$ ;
- ПАВ – препятствуют утончению пленки – замедляют ее разрыв – это стабилизаторы.

**2 группа:**

- растворимы в воде – с образованием коллоидных ( $10^{-5} - 10^{-7}$  см) и полуколлоидных (+ еще молекулярно дисперсные системы);
- высокодисперсные системы;
- состоят из агрегатов – множества молекул - мещеллярные агрегаты
- полуколлоидные растворы занимают промежуточное положение между истинным и коллоидным раствором;
- вызывают небольшое понижение  $\sigma \downarrow$  воды;
- обладают высоким стабилизирующим действием – т.к адсорбционные слои имеют высокие механические свойства – покрывающих обе стороны двух сторонних пленок пузырьков (в эмульсиях) и пенах (ПГЖС)
- эти ПАВ – для получения устойчивых пен – в нефтепромысловой практике
- это в т.ч. эмульгаторы

Классификация ПАВ по физико-химическому состоянию или по способности и характеру диссоциации в воде молекул ПАВ:

1 группа – ионогенные ПАВ

- в растворах молекулы диссоциируют (распадаются) на два иона: анион и катион. Анион – большой и является носителем поверхностно – активных свойств;

- Представители:

- алкил сульфонаты – натриевая или калиевая соли  $\text{ROSO}_2\text{Me}$  сульфо- эфиров высших жирных кислот (сульфоновой кислоты ( $\text{ROSO}_2\text{H}$ ));

- натриевые и калиевые соли карбоновых кислот  $\text{RCOO Me}$  (мыла)

- Алкиларилсульфонаты  $\text{RArSO}_2\text{OMe}$ ;

Арил - общее название ароматических углеводородных остатков:

$\text{C}_6\text{H}_5$  – фенил;  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$  – толил;  $\text{C}_{10}\text{H}_7$  – нартил

или : арильная группа:

остатков бензола  $\text{C}_6\text{H}_5$

нафталина-наптил  $\text{C}_{10}\text{H}_7$

обозначают - Ar

алкиларил сульфонаты

$\text{C}_6\text{H}_4\text{OSO}_2\text{Me}$

Me:  $\text{Na}^+$  или  $\text{K}^+$

$\text{C}_6\text{H}_4\text{OSO}_2\text{Na}$  соли сульфановых кислот

$\text{C}_6\text{H}_4\text{OSO}_2\text{K}$

Фенил - ароматический углеводородный остаток - арил

## Другие анионные ПАВ

- Фторсодержащие – фтортензиды особые свойства:

Высокая поверхностная активность;

Хемо- и термостойкость;

Высокая прочность связей C – F – через фтор-углеродные радикалы;

Обладают: низкой энергией межмолекулярного взаимодействия фторуглеродных цепей;

дорого стоят – не находят широкого применения;

Образуют устойчивые пены в углеводородных жидкостях;

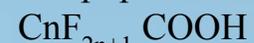
Применяют для:

Удаления жидкости из газоконденсатных и нефтяных скважин;

КРС;

При добавлении к ПАВ'ам другим проявляют синергетический эффект- усиливается пенообразование.

Фторированные ПАВ – перфторкарбоновые кислоты и их соли:



- Фторалкилсульфонаты



- Перфтор соединения аммония



- Высокомолекулярные (полимерные) ПАВ

Молекулы таких ПАВ состоят из большого числа повторяющихся звеньев, каждая из которых имеет полярные и неполярные группы

Молекулярная масса от 100000 до нескольких миллионов

Это (слабоанионные): - производные целлюлозы, КМЦ со полимеры акриломида и акриловой кислоты

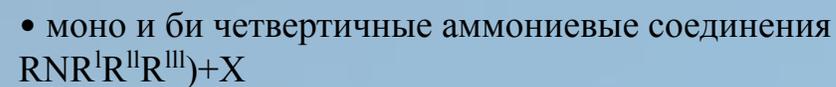
## 2 группа: катионные ПАВ

В растворах диссоциирует с образованием анионов и катионов поверхностной активностью обладает катионные группы

Представители



и их первичные, вторичные и третичные алифатические и ароматические соли;



### Такие ПАВ:

- получают растворы на основе катионных ПАВ;

- это наиболее токсичные ПАВ;

- это наименее биологически разлагаемые ПАВ;

- применяют часто в качестве бактерицидов, дезинфицирующих веществ, ингибиторов коррозии;

- хорошие гидрофоби затопы горных пород;

- применяют в нефтедобыче;

- глинистые растворы коагулируются при определенной концентрации;

- уменьшают наработку глинистого раствора

## 2 группа: неионогенные ПАВ

не диссоциируют в водных растворах. Их молекулы проявляют поверхностную активность как целые электронейтральные единицы

К ним относятся:

- оксиэтилированные жирные

Спирты  $[RO(OCH_2CH_2)_nH]$

и кислоты  $[R(OO(CH_2CH_2O)_nH]$

- оксиэтилированные эфиры алкилфенолов ОП-4, ОП-7, ОП-10

- алкиламины и др.

n - степень оксиэтиллирования изменяется от нескольких единиц до 100 и выше

R- углеводородный ( $C_nH_m$ ) радикал обычно содержит от 6 до 18 углеродных атомов ( $C_6-C_{18}$ )

Неионогенные ПАВ могут применяться в 1) любой среде кислой и щелочной, а так же 2) минерализованных растворах

Но: 1) наличие в составе ПАВ марки ОП полиоксиэтилированные эфира алкилфенолов, ароматического радикала (R) замедляет скорость разложения молекул, что ведет к накоплению их в объектах ОПС

2) Однако неионогенные ПАВ с алкильными группами ( $CH_2$ ) биологически разлагаются быстро и полностью - оксиэтилированные жирные спирты  $RO(OCH_2OH)_nH$

3) Отсутствие ионогенных групп способствует повышению устойчивости вещества к действию солей, кислот и щелочей, как при нормальной так и при высокой температуре

Кроме того к этой группе относятся

- Кетоны  $RCOR^I$

- Амины  $RNR^I R^{II}$

-Эфиры  $ROR^I$

-уточнение - полиоксиэтиленовые эфиры алкилфенолов

$C_{nH_{2n+1}} C_6H_4OH(CH_2CH_2O)_m$  где:  $C_6H_4$ -фенил  
(группа ОП-4, ОП-7, ОП-10)  $CH_2$  - алкил

Представители неионогенных ПАВ

- $RCOOH$  - карбоновые кислоты

- $ROH$ - спирты (например оксиэтилированные жирные спирты)

-полиоксиэтиленовые эфиры алкилфенолов

$C_nH_{2n+1} C_6H_4OH(CH_2CH_2O)$

к неионогенным ПАВ'ам

- в ПАВ (ОП)- (полиоксиэтилированных эфирах алкилфенолов) - есть ароматические радикалы R - замедляет скорость разложения и идет накопление в ОПС

R эфирный:  $CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2OH$

- но в ПАВ'ах- оксиэтилированных спиртах и жирных кислотах

$RO(OCH_2CH_2)_nH$

$RCOO(OCH_2CH_2)_nH$

## Состав нефти.

Нефть – сложная смесь углеводородов (различных классов) и неуглеводородных компонентов – кислородных, сернистых, азотных соединений (зольных компонентов: ванадий, никель, фосфор и др.), смол, асфальтенов и др.

Элементный состав нефтей (min – max):

- углерод (83-87%);

-водород (12-14%);

-кислород  
-сера  
-азот

(5-8%)

Сырые нефти – это неполярные и малополярные УВ:

-метановые – алканы или парафины;

-нафтеновые – цикланы;

-ароматические или гибридные УВ.

Кроме неполярных и малополярных УВ в нефтях содержатся

полярные компоненты:

-определяют поверхностные и эмульгирующие свойства.

## Виды ПАВ по происхождению:

### Природные ПАВ

#### Нафтеновые кислоты (0,1-2%) в нефти:

Низкомолекулярные нафтеновые кислоты – маловязкие жидкости.

- это карбоновые ( $R\text{COOH}$ ) кислоты с характерными для них реакциями замещения, в результате которых получаются соли:

Нафтенаты;

Комплексные соединения с аминами (амиды);

Сложные – это маслорастворимые ПАВ.

Смолы - молекулярно диспергированы в нефти, образуют ассоциаты молекул (не дают коллоидные структуры);

Асфальтены – коллоидная система в нефтях – это лиофильные коллоиды.

Для них характерно:

- сложная структура;
- низкая стабильность;
- высокая реакционная стабильность;
- полярность – т.е. ионогенный;
- поверхностная активность.

## Синтетические ПАВ (СПАВ)

- которые получены синтетическим путем и вводят в состав нефтей и др. процессах, которые наряду с природными ПАВ, изменяют свойства эмульсий.

Применяют для:

- совершенствования процесса бурения;
- вскрытия продуктивных пластов;
- увеличения нефтеотдачи;
- обработки ПЗП;
- борьбы с осложнениями парафина;
- подготовки нефти;
- борьбы с последствиями аварийных разливов нефтей.

СПАВ – органические вещества, содержащие в молекуле УВ радикал и одну или несколько активных (полярных) групп. Чаще всего УВ радикал представлен:

Алкин  $C_n H_{2n+1}$

Алкен  $C_n H_{2n+1} - CHC_n H_{2n}$

Алкинол

И др.

Функциональная в составе СПАВ (полярная) группа представлена:

- сульфогруппой  $SO_3H$
- нитрогруппой  $NO_2$
- карбоксильной  $COOH$
- аминогруппой  $NH_2$

Роль функциональных групп могут выполнять также металлы (Me), галогены, кислород, азот, сера.

Основные свойства растворов ПАВ, определяющие параметры пен (ГЖС).

К основным свойствам растворов ПАВ относят явления:

- Адсорбция
  - Поверхностное натяжение
  - Мицеллообразование
- } эти свойства определяют их применимость, например для ГЖС.

Эти свойства определяются растворимостью ПАВ.

Растворение – физико-химический процесс, который зависит в основном от следующих факторов:

- природы и местоположения гидрофильной группы – соотношениями между ГЛ и ГФ
- длины гидрофобной УВ цепи
- природы и положения группы гетероатомов: азот, кислород, сера с гидрофобной части молекул
- температура
- входящих в состав молекул катионов

## Влияние температуры на растворимость ПАВ

1) Ионогенные ПАВ – у большинства растворение сопровождается поглощением теплоты – очевидно для ионизации это тепло расходуется – поэтому с повышением температуры – растворимость увеличивается.

2) Неионогенные ПАВ – при увеличении температуры растворимость снижается – идет помутнение раствора – очевидно теплота (энергия) расходуется на образование агрегатов молекул – прозрачность уменьшается

-при увеличении длины углеводородной цепи растворимость снижается

-они диссоциируют, слабее взаимодействуют с молекулами воды, растворимость значительно ниже, чем у ионогенных.

Растворимые в воде мыла (солей жирных кислот)

$\text{RCOONa}$ ,  $\text{RCOOK}$ ,  $\text{RCOOCa}$

и синтетические моющие средства (вещества) диссоциируют на катион  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  и анионы  $\text{RCOO}^-$  - это процесс ионизация

-образуют с ионом воды (например  $\text{H}^+$ ) малодиссоциированную молекулу с частичным распадом в результате гидролиза на основание и кислоту:

$\text{RCOONa}$  (мыло) +  $\text{H}_2\text{O}$   $\rightarrow$ (гидролиз) $\rightarrow$  $\text{NaOH}$  +  $\text{RCOON}$  (слабодис. жирная кислота)

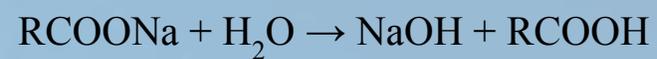
В результате гидролиза удаляется  $\text{H}^+$ , то остаются свободные гидроксилы  $\text{OH}^-$  - дает щелочную реакцию ( $\text{H}^+$  - уменьшается в растворе)

Гидролиз – для мыла в водных растворах – важная реакция, в результате которой образуются слабодиссоциированные молекулы  $\text{RCOON}$  – жидкой кислоты.

В отличие от мыла синтетические моющие вещества (СМВ) являются солями сильной кислоты и сильного основания, поэтому либо вовсе не гидролизуются, либо гидролизуются при повышенной температуре и в сильно кислой среде.

В разбавленных водных растворах идет диссоциация:

$\text{RCOONa}$ ,  $\text{RCOOCa}$  и СМВ диссоциируют:



При этом:

Удаляются ионы  $\text{H}^+$ , остаются свободные гидроксилы  $\text{OH}^-$  - образуют щелочную среду.

Гидролиз мыла: в водных растворах

$\text{RCOOH}$  – слабодиссоциирует до установления равновесия (степень гидролиза):

$$\frac{(\text{H}^+)(\text{RCOO}^-)}{(\text{RCOOH})} = K_{\text{RCOOH}}$$

$K_{\text{RCOOH}}$

зависит от:

- от длины и ненасыщенности углеводородной цепи
- температуры
- концентрации

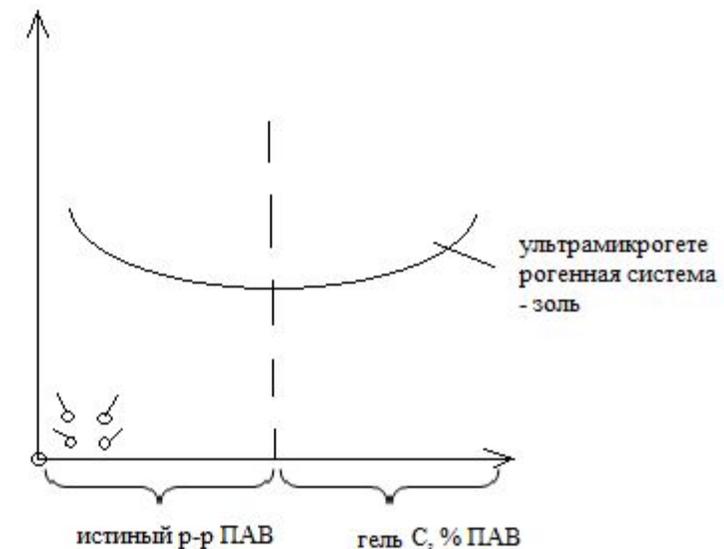
## 2. Мицеллообразование

Водные растворы ПАВ при определенной концентрации резко изменяют многие свойства

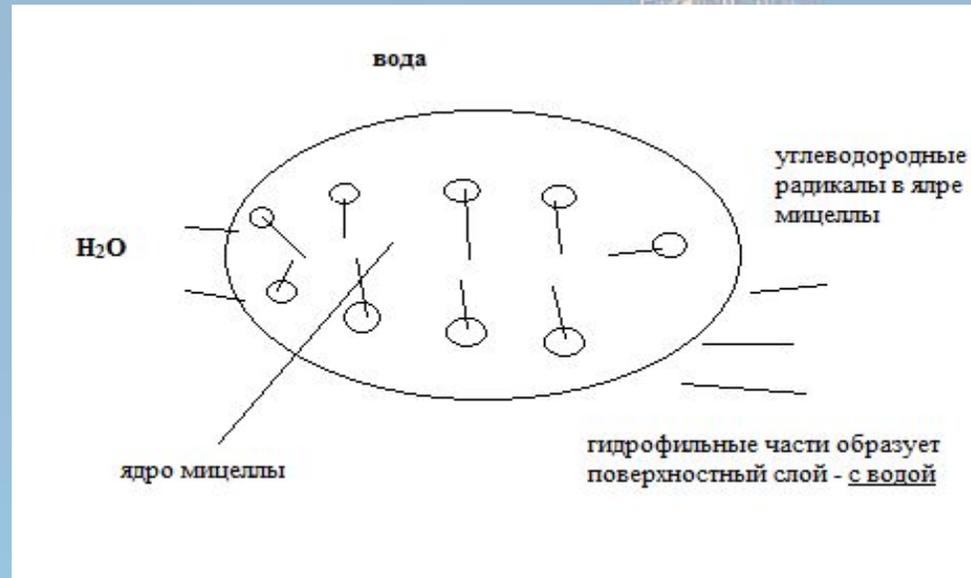
- Поверхностное натяжение
- Электропроводность
- Осмотическое давление
- Плотность
- Моющая способность
- Пенообразующие свойства
- Эмульгирующие свойства и др.

СККМ концентрация, при которой происходит резкое изменение свойств растворов, соответствует критической концентрации мицелообразования ККМ, выше которой в растворе самопроизвольно протекают процессы образования мицелл и истинный раствор переходит в ультрамикрогетерогенную систему – золь

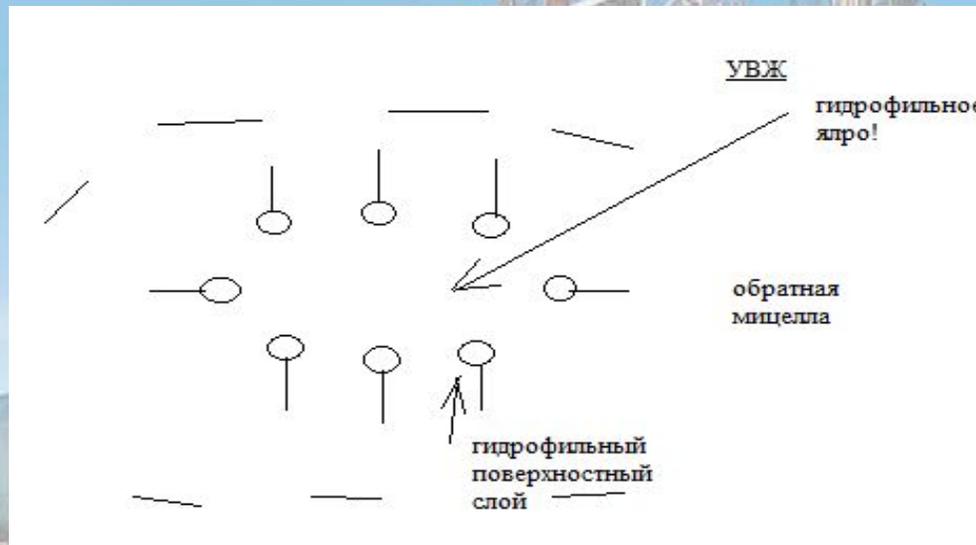
гетерогенную систему – золь (изменение структуры растворов в них наряду с простыми ионами и молекулами истинный р-ра образуются коллоидные агрегат – мицеллы.



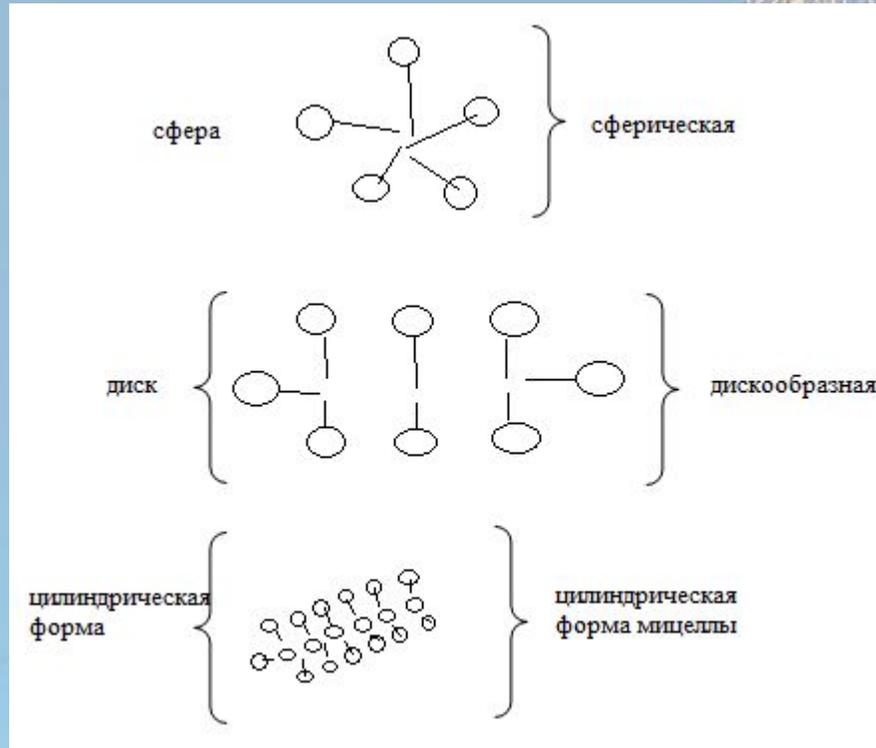
В водной среде: ассоциация дифильных молекул ПАВ происходит в результате гидрофобного взаимодействия углеводородных радикалов, которые образуют внутреннюю часть мицеллы ядра.



В неполярной (углеводородной) среде происходит формирование обращенных мицелл с гидрофобным поверхностным слоем.



При достижении определенной концентрации сферические мицеллы начинают взаимодействовать между собой, могут деформироваться и принимать цилиндрическую, дискообразную или др. формы



Введение электролитов в раствор ионогенных ПАВ способствует снижению ККМ↓ и облегчает мицеллообразование С<sub>ккм</sub>↓

В растворах неионогенных ПАВ'ах из-за электронейтральных молекул добавки солей слабо влияют на ККМ.

гидрофильно липофильный баланс – ГЛБ

$$\text{ГЛБ} = \Sigma(\text{ГЛБ})_{\text{г}} - \Sigma(\text{ГЛБ})_{\text{л}} + 7$$

Физический смысл - это отношение работы адсорбции ПАВ на границе раздела из масляной фазы к работе адсорбции на той же границе раздела из водной фазы [стр 115]

Молекула ПАВ - содержит УВ радикал и одну или несколько активных (полярных) групп.

УВ радикал – чаще всего представлен;

Алкин  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$

Алкен  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-\text{CHC}_n\text{H}_{2n}$

Алкин и др.

метод определения ГЛБ числа – метод Гриффитса – основан на сравнении способности ПАВ образовывать устойчивые эмульсии типа В/М или М/В чем выше число ГЛБ, тем выше гидрофильность

## К растворимости ПАВ о величине ГЛБ

Метод растворимости ПАВ в воде (метод Гриффитса)

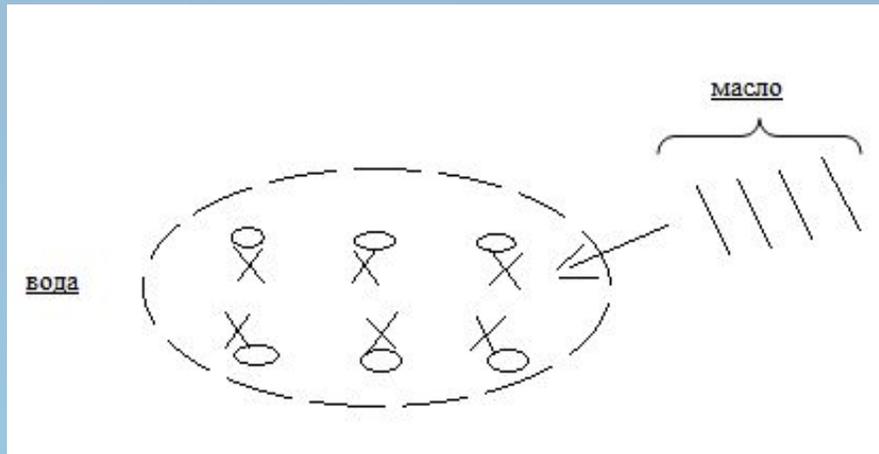
Состояние раствора ПАВ в воде	Величина ГЛБ
Не диспергируется ПАВ в воде (сгусток масла в воде)	1-4
Слабая дисперсия (небольшое масляное пятно в воде)	3-6
Стабильная молочная ( прозрачная) дисперсия	8-10
Прозрачный раствор	>13

### ГЛБ (1-40)

- Пеногасители – 1-4
- Эмульгаторы II рода -3-6
- Смачиваем -6-8
- Эмульгаторы I рода -8-13
- Моющие средства , детергенты (снижающие прочность) -13-18
- Стабилизаторы -18 и более

Самобилизация – коллоидное растворение низкомолекулярных веществ (масел, смол) в р-рах ПАВ

- при наличии агрегатов (мицелл) из молекул ПАВ



- молекулы масла проникают внутри мицеллаучных агрегатов – взаимодействуя с липофильной частью молекул ПАВ – растворения масла в водном р-ре ПАВ

- признак растворения (солубилизации) – прозрачный раствор.

самобилизация – самопроизвольный и обратимое проникновение какого-либо низкомолекулярных веществ, слаборастворимый в данной среде внутри мицеллярных агрегатов.

ПАВ по назначению:

1. Эмульгаторы и стабилизаторы

Эмультал

СЭТ-1

СМАД-1М

нефтенол-МЗ

сульфанол мп-1

оп-10

пэи

оксифос кд-6 и др.

2. Деэмульгаторы

Диссолван (4411,4422,4433,4490), оксифос Б, DNH-4 и др.

3. Пенообразователи

оп-7

оп-10

УФЭ 8

КЧНР

ССБ

ТЭАС

Сульфонол МЛ-80, неонол и др.

4. Пеногаситель

оксаль Т-66, Т-80, Т-92

сивушное масло:

Альфанола – 79

стеарат аммония ТЖЖ-50, СВЖ, ТБФ, стеарокс-6 и др.

5. Ингибиторы коррозии

ИКБ-2, САБ-1, ФД-1, Т-80, ИВВ-1 и др.

6. Смазочные добавки

БКР-5

сонбур-1011

фк-2000

т-80л

сульфонол+ОП-10;

сдбур-1

смад-1

сг

глитал

политал

саб-1

дсб-4тт

сдб-м

ржс

Слайд

23