

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Южно-Уральский государственный университет  
(национальный исследовательский университет)»  
Политехнический институт  
Факультет «Механико-технологический»  
Кафедра «Безопасность жизнедеятельности»

Рецензент

\_\_\_\_\_/\_\_\_\_\_  
« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2017 г.

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ

Заведующий кафедрой БЖД

\_\_\_\_\_/А.И. Сидоров/  
« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2017 г.

Пожарная опасность нефтяной плёнки на водной поверхности  
и способ её удаления

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА  
К МАГИСТЕРСКОЙ ДИССЕРТАЦИИ  
ЮУрГУ – 20.04.0.2017.209 ПЗ МД

Научный руководитель, доцент

\_\_\_\_\_/А.И. Солдатов /  
« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2017 г.

Автор диссертации

студент группы П–267

\_\_\_\_\_/Г.В. Овчинников /  
« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2017 г.

Нормоконтролер, доцент

\_\_\_\_\_/А.В. Кудряшов /

« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2017 г.

Челябинск 2017

## РЕФЕРАТ

Овчинников Г.В. – Челябинск:  
ЮУрГУ П–267, 2017. – 82 с.,  
31 ил., 17 табл., библиограф.  
список – 25 наим.

В ходе работы был проведён анализ проблемы попадания нефтепродуктов в окружающую среду; определены основные проблемы, связанные с попаданием нефтепродуктов окружающую среду и выявлены последствия.

Изучены существующие методы ликвидации нефтяных разливов.

Описаны методы подготовки и проведения экспериментов по определению температуры вспышки и температуры воспламенения нефти, затем были непосредственно проведены эксперименты по определению показателей взрывопожароопасности нефти.

Проведено определение группы горючести каждой исследуемой системы; проведена оценка пожарной опасности исследуемых образцов.

Разработан метод снижения пожарной опасности нефтепродуктов на водной поверхности, основанный на принципе вакуумного сбора нефтяной плёнки.

## SYNOPSIS

Ovchinnikov G. V. – Chelyabinsk  
SUSU P–267, 2017. – 82 S.,  
31 Il., 17 tab., bibliographer.  
list – 25 Naim.

During the work was the analysis of the problem of oil spills into the environment; identified key issues related to the penetration of petroleum products to the environment and the implications identified.

Studied the existing methods of oil spill removal.

Methods are described for the preparation and carrying out of experiments on determination of the flash point and fire point of petroleum, was then directly carried out experiments on determining the parameters of explosive oil.

Conducted a group definition of combustibility of each investigated system; the assessment of fire hazard of the samples.

A method for reducing fire hazard of petroleum products on the water surface, based on the principle of vacuum collection oil film.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	10
1 АНАЛИЗ ПРОБЛЕМ, ВОЗНИКАЮЩИХ ПРИ ПОПАДАНИИ НЕФТЕПРОДУКТОВ В ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ .....	13
1.1 Техногенное воздействие нефтепродуктов на окружающую среду .....	13
1.2 Нефть и нефтепродукты .....	14
1.2.1 Классификация нефти, основные физические свойства .....	14
1.2.2 Фракционный состав нефти .....	14
1.2.3 Объемно-массовые характеристики нефти и нефтепродуктов .....	19
1.2.4 Температура кипения отдельных фракций .....	20
1.2.5 Теплота сгорания топлива .....	20
1.2.6 Диэлектрические свойства .....	21
1.3 Отрицательные факторы разлива нефти и нефтепродуктов на воде .....	21
1.4 Растекание нефтепродуктов .....	24
1.5 Последствия попадания нефтепродуктов в окружающую среду .....	25
1.5.1 Экологическая проблема попадания нефтепродуктов в окружающую среду .....	26
1.5.2 Пожарная опасность нефтепродуктов .....	27
1.6 Методы ликвидации разлива нефтепродуктов .....	28
1.6.1 Термический метод .....	28
1.6.2 Механический метод .....	28
1.6.3 Химический метод .....	29
1.6.4 Микробиологический метод .....	29
1.6.5 Дамбы .....	30
1.6.6 Физико-химический (метод с использованием сорбентов) .....	30
1.6.7 Биосорбционный метод .....	31

1.6.8 Метод магнитов.....	31
1.6.9 Озонирование воды.....	32
1.6.10 Очистка флотационно-кавитационным методом .....	32
1.6.11 Очистка с помощью магнитных наночастиц .....	33
1.7 Постановка задачи исследования .....	33
<b>2 ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТОВ И МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ.....</b>	<b>35</b>
2.1 Объект исследования .....	35
2.2 Характеристика используемых веществ.....	35
2.3 Характеристика основных нефтяных фракций.....	36
2.4 Подготовка к проведению экспериментов .....	36
2.4.1 Подготовка нефтяной плёнки .....	36
2.4.2 Подготовка нефтяной эмульсии .....	37
2.5 Методы экспериментального определения показателей пожарной опасности .....	40
2.5.1 Метод экспериментального определения показателя температуры вспышки в открытом тигле .....	41
2.5.2 Метод экспериментального определения показателя температуры воспламенения.....	44
2.5.3 Метод получения охлаждающей смеси.....	45
2.5.4 Методика определение показателей пожароопасности нефти в монослойной системе. ....	47
2.5.5 Методика определение показателей пожароопасности нефтяных плёнок в двухслойной системе с постоянной толщиной слоя воды и меняющейся толщиной слоя нефтяной плёнки. ....	51
2.5.6 Методика определение показателей пожароопасности нефтяной плёнки в двухслойной системе с меняющейся толщиной слоя воды и постоянной толщиной слоя нефтяной плёнки. ....	52

2.5.7 Методика определения показателей пожарной опасности нефтяной плёнки в трёхслойной системе с меняющейся толщиной слоя нефтяной плёнки, постоянным слоем эмульсии и постоянным слоем воды. ....	53
2.5.8 Методика определения показателей пожарной опасности нефтяной плёнки в трёхслойной системе с меняющейся толщиной слоя нефтяной эмульсии, постоянным слоем нефтяной плёнки и постоянным слоем воды. ....	54
<b>3 ОЦЕНКА ПОЖАРНОЙ ОПАСНОСТИ НЕФТЯНЫХ ПЛЁНОК НА ВОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ</b> .....	<b>56</b>
3.1 Зависимость температуры вспышки нефти от толщины нефтяной плёнки при постоянном слое воды .....	57
3.2 Зависимость температуры воспламенения нефти от толщины нефтяной плёнки при постоянном слое воды.....	59
3.3 Зависимость температуры вспышки нефти от толщины водяного столба при постоянном слое нефтяной плёнки.....	60
3.4 Зависимость температуры воспламенения нефти от толщины водяного столба при постоянном слое нефтяной плёнки.....	62
3.5 Оценка пожарной опасности системы «нефтяная плёнка–эмульсия–вода»	64
3.5.1 Зависимость температуры вспышки и температуры воспламенения от толщины нефтяной плёнки .....	64
3.5.2 Зависимость температуры вспышки и температуры воспламенения нефтяной плёнки от толщины эмульсии .....	66
3.6 Определение группы горючести исследуемых систем .....	67
3.7 Оценка пожарной опасности исследуемых систем .....	69
<b>4 МЕТОД СНИЖЕНИЯ ПОЖАРНОЙ ОПАСНОСТИ НЕФТЯНОЙ ПЛЁНКИ НА ВОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ</b> .....	<b>71</b>
4.1 Способы ликвидации нефтеразлива.....	71
4.2 Конструкция и принцип работы разработанного устройства .....	74
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ</b> .....	<b>76</b>
<b>СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ</b> .....	<b>77</b>

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК .....	80
--------------------------------	----

## ВВЕДЕНИЕ

По ресурсам и объему добычи нефти Россия находится на лидирующих позициях в мире. К 2020 г. предполагается увеличение добычи нефти и газового конденсата до 450–520 млн т/год. Нефтепродукты, прошедшие очистку, обычно используются для удовлетворения более 60 % мировых энергетических потребностей. В связи с такими показателями применять продукты в таких количествах без определённых потерь становится практически невозможным. Количество потерь, как случайных, так и предусмотренных постоянно растет, поэтому попадание сырой нефти или продуктов её переработки в водный объект и его загрязнение сегодня является предметом серьезного беспокойства.

По характеру возникновения загрязнения подразделяются на естественные и антропогенные. Основную массу загрязнений Мирового океана (порядка 95 %) составляют источники антропогенного происхождения.

Нефть и нефтепродукты – одно из наиболее опасных загрязняющих веществ, содержащее до 3000 ингредиентов, многие из которых являются ядовитыми для любых живых организмов, поэтому разлившийся на водной поверхности нефтепродукт становится серьёзной экологической проблемой.

Помимо экологической проблемы, возникающей вследствие попадания нефти и нефтепродуктов в водную среду, существует не менее значимая проблема – пожарная опасность. Практически все виды нефтей и нефтепродуктов относятся либо к легковоспламеняющимся жидкостям, либо к горючим жидкостям, поэтому имеют свойство воспламеняться и устойчиво гореть.

**Цель работы:** определение факторов, влияющих на пожарную опасность нефтяных плёнок на водной поверхности; снижение пожарной опасности нефтяной плёнки.

Исходя из поставленных целей и анализа литературы, были поставлены следующие **задачи**:

- 1) изучить влияние толщины нефтяной плёнки на её пожарную опасность;
- 2) изучить влияние толщины водяного слоя на пожарную опасность нефтяной плёнки;



3) изучить влияние наличия промежуток в виде обратной нефтяной эмульсии на пожарную опасность нефтяной плёнки;

4) разработать метод снижения пожарной опасности нефтяной плёнки на водной поверхности.

**Объект исследования:** нефтяная плёнка на поверхности воды.

**Предмет исследования:** влияние таких факторов, как толщина нефтяной плёнки, толщина водяного слоя и наличие промежуток в виде эмульсии на пожарную опасность нефтяной плёнки.

**Научная новизна:**

1) определено влияния толщины нефтяной плёнки на её пожарную опасность;

2) изучено влияния толщины водяного слоя на пожарную опасность нефтяной плёнки;

3) установлено влияние промежуток в виде эмульсии на пожарную опасность нефтяной плёнки;

4) предложена конструкция установки для сбора нефтепродуктов с поверхности воды; изготовление действующей модели.

**Апробация работы:** результаты работы докладывались и обсуждались на XI международная научно-практическая конференция: «Безопасность жизнедеятельности предприятий в промышленно развитых регионах» г. Кемерово; LV международная научно-практическая конференция «Достижения науки агропромышленному производству» г. Челябинск; XX Аспирантско-магистерский научный семинар, посвящённый «Дню Энергетика» г. Казань; Международная научно-практическая конференция «Сервис технических систем – агропромышленному комплексу России» г. Челябинск.

**Публикации:** по теме диссертации опубликовано 13 статей, включая 12 статей в рецензируемых научных журналах из перечня РИНЦ, 1 статья в рецензируемом научном журнале из перечня ВАК, в том числе 1 статья из рецензируемого научного журнала перечня «Scopus».

**Структура и объем работы:** диссертация состоит из введения, 4 глав, библиографического списка. Содержит 76 страницы машинописного текста, 17 таблиц, 31 рисунок. Библиографический список включает 25 источников.

## 1 АНАЛИЗ ПРОБЛЕМ, ВОЗНИКАЮЩИХ ПРИ ПОПАДАНИИ НЕФТЕПРОДУКТОВ В ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ

Проблема попадания нефтепродуктов в окружающую среду приводит к негативным последствиям: экологическая проблема, проблема пожарной опасности. Всё это связано со свойствами нефтепродуктов.

### 1.1 Техногенное воздействие нефтепродуктов на окружающую среду

В 2011 году мировым сообществом было признано, что Россия является глобальным лидером по добыче углеводородов. Россия является седьмой в мире по запасам нефти после Венесуэлы и стран Ближнего и Среднего Востока 6,65 млрд т – то прогнозируемый объём нефти, который составляет 4,7 % от мировых запасов нефти. Предполагается, что такого количества нефти должно хватить на 20,5 лет [10]. При этом становится возможной угрозой экономической и энергетической безопасности страны. В такой ситуации правительство предпринимает попытки оптимизировать топливно-энергетический баланс страны.

Оптимизация приведёт к увеличению количества скважин, протяженности нефтепроводов, увеличению объёмов транспортировки нефти и нефтепродуктов морскими судами и железнодорожным транспортом, увеличению количества отходов, увеличению техногенных аварий на предприятиях нефтеперерабатывающего и нефтяного комплексов [22].

Деятельность предприятий нефтяного и нефтеперерабатывающего комплексов России, на данном этапе, приводит к губительному техногенному воздействию на окружающую среду. На долю предприятий приходится примерно 23 % загрязнённых сточных вод, которые сбрасываются в поверхностные водные объекты и около 22 % образования вредных отходов [14].

На 2010 год количество нефтяных скважин в России составило 160 тыс ед, 487 станций перекачки нефтепродуктов и 425 парков с резервуарами вместимостью 17,4 млн м<sup>3</sup>. Протяженность нефтепроводов составляет 46,7 тыс км, а

нефтепродуктопроводных – 19,3 тыс км. В России более 700 перерабатывающих и химических предприятий производящих нефтепродукты [6].

Нефтяной и нефтеперерабатывающий комплексы, которые включают в себя: буровые установки, системы перекачки и транспортировки нефти и нефтепродуктов, нефтяные терминалы и нефтебазы, железнодорожный транспорт (цистерны), речные и морские нефтеналивные танкеры, предприятия по переработке нефти и автозаправочные комплексы являются потенциально опасными объектами [2]. Более 70 % таких объектов располагаются в крупных городах с населением более 300 тыс человек. В зонах возможного возникновения аварий и чрезвычайных ситуаций на предприятиях топливно-энергетического комплекса, проживает около 60 млн человек, что составляет 40 % населения России [1].

## 1.2 Нефть и нефтепродукты

### 1.2.1 Классификация нефти, основные физические свойства

Нефть – маслянистая жидкость темно-бурого цвета, которая представляет собой сложную смесь углеводородов. На молекулярном уровне количество фракций превышает 450 наименований. Содержание углеводородов достигает 98 %. Фракции углеводородов слабо связаны между собой и при хранении на протяжении долгого времени способны к расслоению под влиянием гравитации. Фракции, являющиеся более лёгкими, концентрируются в верхних слоях, а более тяжелые фракции концентрируются в нижних слоях.

Углеводороды, входящие в состав нефти, подразделяются на 4 класса:

- алканы;
- цикланы;
- ароматические (арены);
- алкены.

### 1.2.2 Фракционный состав нефти

Алканы (парафиновые углеводороды) – насыщенные углеводороды. Общий вид формулы  $C_nH_{2n+2}$ .

Метан (CH<sub>4</sub>) является наиболее лёгким углеводородом данного класса. Алканы, имеющие большой молекулярный вес являются составной частью различных марок жидких топлив. Структурные формулы алканов включают одинарные связи между атомами углерода и водорода. Например, структурная формула метана CH<sub>4</sub> имеет вид, представленный на рисунке 1.1.

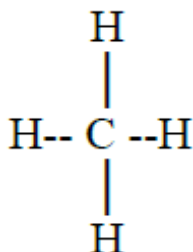


Рисунок 1.1 – Структурная формула метана

Структурная формула гексана C<sub>6</sub> H<sub>14</sub> имеет вид, представленный на рисунок 1.2.

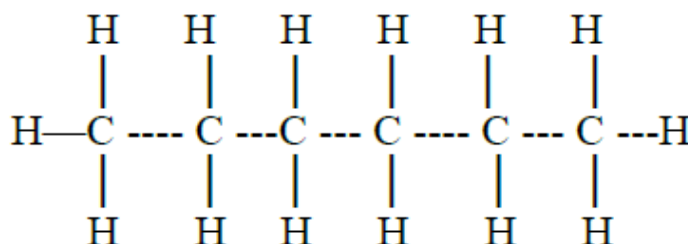


Рисунок 1.2 – Структурная формула гексана

Из структурной формулы гексана видно, что в ней существует пять одинарных связей С–С и аналогичных 14 связей С–Н.

Основные физические параметры алканов приведены в таблице 1.1. Данные таблицы показывают, что температура плавления, кипения, плотность и другие физические параметры алканов увеличиваются по мере роста молярного веса.

Агрегатное состояние их по мере увеличения молярного веса изменяется от газообразного до твердого состояния (таблица 1.1).

Цикланы – насыщенные углеводороды циклического строения. Общий вид формулы цикланов C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>. Цикланы входят в состав жидкого топлива. Структурные формулы цикланов различаются со структурными формулами

алканов. Структурная формула нормального циклогексана  $C_6H_{12}$  имеет вид, представленный на рисунке 1.3.

Таблица 1.1 – Основные физические параметры алканов

Наименование фракций	Молярный вес	Формула	Температура плавления	Температура кипения	Плотность, при $t=20$	Отношение С:Н	Агрегатное состояние
Метан	16	$CH_4$	-182.5	-161.5	0.416	3.0	Газ
Этан	30	$C_2H_6$	-183.27	-88.63	0.546	4.0	Газ
Пропан	44	$C_3H_8$	-187.69	-42.07	0.501	4.5	Газ
Бутан	58	$C_4H_{10}$	-138.35	-0.5	0.5788	4.8	Газ
Гексан	86	$C_6H_{14}$	-95.35	68.74	0.6594	5.14	жидк.
Гептан	100	$C_7H_{16}$	-90.61	98.43	0.6838	5.25	жидк.
Декан	144	$C_{10}H_{22}$	-29.66	174.1	0.7301		жидк.
Гекеадекан	192	$C_{16}H_{34}$	18.17	288.8	0.7734	5.65	жидк.
Трианконтан	422	$C_{30}H_{62}$	65.8	446.4	0.8097	5.81	тверд.
Тетраконтан	562	$C_{40}H_{82}$	81.5	520.0	0.8205	5.85	тверд.
Гектан	1402	$C_{100}H_{202}$	11.6				тверд.

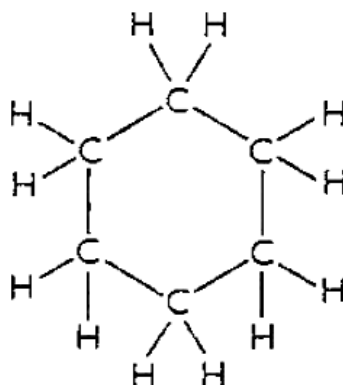


Рисунок 1.3 – Формула нормального циклогексана

В формуле циклогексана имеется шесть одинарных связей С–С и 12 связей С–Н. Основные физические параметры отдельных цикланов приведены в таблице 1.2.

Ароматические углеводороды (арены) – циклические органические соединения, которые могут иметь насыщенные боковые цепи или ненасыщенные. Связь между углеродом и водородом всегда одинарная, а связь С–С может быть как одинарной, так и двойной.

Таблица 1.2 – Основные физические параметры отдельных насыщенных углеводородов

Цикланы (Нафтены)	Формул	Температура кипения	Плотность	Низшая теплота сгорания, тыс ккал/моль
Циклопентан	$C_5H_{10}$			741.1
Метил циклопентан	$C_6H_{12}$	71.8	0.749	845.9
Этилциклопентан	$C_7H_{14}$	103.5	0.763	1032.9
Процил циклопентан	$C_8H_{16}$			1179.7
Циклогексан	$C_6H_{12}$	80.7	0.779	882.0

Различные варианты изображения структурной формулы бензола представлен на рисунке 1.4.

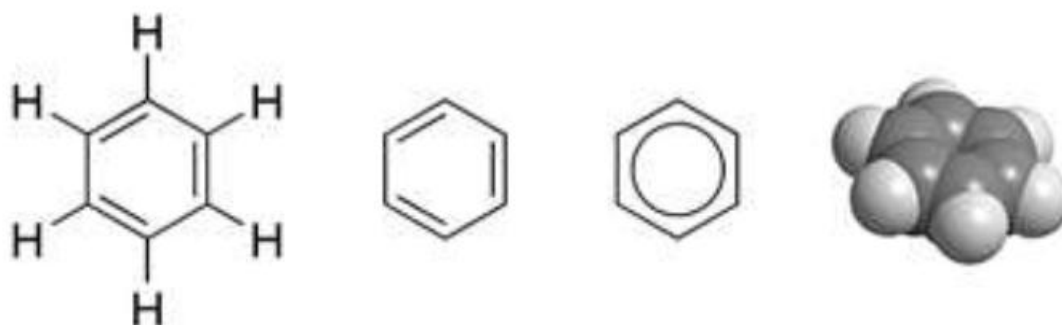


Рисунок 1.4 – Формула бензола

Структурная формула бензола включает 6 связей С–Н, три одинарные связи С–С и три двойные связи С=C. В таблице 1.3 приведен ряд физических свойств бензола, толуола, этилбензола и другие.

Особенностью ароматических соединений является при смешивании с водой образование устойчивых эмульсий.

Таблица 1.3 – Основные физические параметры некоторых ароматических фракций

Наименование	Кол-во атомов углерода	Формула	Температура кипения, °С	Плотность кг/м <sup>3</sup>
Бензол	6	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	80.1	0.879
Толуол	7	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	110.6	0.866
Этилбензол	8	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	136.2	0.867
Кумол	9	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	152.4	0.864
Нафталин	10	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	217.9	1.145
Антрацен	14	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	354	1.25

Алкены – непредельные моноолефиновые углеводороды. Общий вид формулы C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub> (рисунок 1.5). Например, этилен являются наиболее лёгким углеводородом этого класса. Он содержится в коксовом газе. C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> – структурная формула гексена, которая включает двенадцать одинарных связей С–Н и двойную связь между двумя атомами углерода.



Рисунок 1.5 – Структурная формула гексена



Нефть, которая добывается не только в разных месторождениях, но даже в разных скважинах одной нефтяной провинции, может отличаться своими физическими и химическими свойствами, процентным соотношением фракций отдельных классов, содержанием таких примесей как сера, никель и т.д.

### 1.2.3 Объемно-массовые характеристики нефти и нефтепродуктов

Основными физическими характеристиками нефти и ее фракций являются:

- плотность;
- вязкость;
- температура кипения отдельных фракций;
- теплота сгорания топлива (теплотворная способность топлива);
- электропроводимость;
- температура застывания;
- растворимость в воде и т.д.

Плотность нефти  $\rho_H$  зависит от молекулярного соотношения легких и тяжелых фракций и лежит в пределах от 0,73 до 1,042 г/см<sup>3</sup>. Однако, типичная плотность добываемой нефти находится в довольно узком диапазоне (0,82–0,92) г/см<sup>3</sup>.

Нефть, плотность которой не превышает 0,9 г/см<sup>3</sup>, относится к легким сортам, а с плотностью выше 0,9 – к тяжелым.

Вязкость нефти обычно определяется при температуре 50 °С и колеблется в широких пределах от 1,2 до 55 сСт. Как и плотность, она зависит от соотношений легких и тяжелых фракций.

При транспортировке вязкой нефти требуется ее подогрев, так как при выгрузке возникают проблемы, связанные с существенным снижением производительности грузовых насосов. При сдаче такой нефти в портах при низких температурах окружающей среды нецелесообразно прерывать грузовые операции даже на небольшой период. Это может привести к большим трудностям при возобновлении грузовых операций.

#### 1.2.4 Температура кипения отдельных фракций

Нефть по своему фракционному составу относится к сложному полезному ископаемому. Как указывалось выше, в ее состав входит порядка 450 фракций. Каждая из этих фракций имеет вполне определенную температуру кипения, которая находится в широком диапазоне температур кипения фракций нефти даже в пределах одного класса, который составляет от  $-182,48$  у метана до  $520$  °С у гектана.

Существенно отличается температура кипения отдельных фракций и в пределах других классов. Одним из параметров нефти, определяющим диапазон легких фракций, является температура начала кипения (нкк). Температура начала кипения нефти многих месторождений составляет порядка  $20$  °С, хотя встречаются месторождения нефти, у которых нкк  $>100$  °С. Характерным для такой нефти является содержание большого количества асфальтовых и смолообразных компонентов.

Влияние этих свойств на поведение и дальнейшее изменение структуры разлитой в море нефти достаточно полно рассмотрено в работах [24, 26].

#### 1.2.5 Теплота сгорания топлива

Теплота сгорания топлива  $Q_n$  или теплотворная способность – это количество тепла, выделяющееся при полном сгорании 1 кг топлива (ккал/кг). Теплотворная способность подразделяется на высшую ( $Q_v$ ) и низшую ( $Q_n$ ). Под  $Q_v$  понимается количество тепла, которое выделяется при полном сгорании топлива с образованием  $CO_2$  и  $H_2O$  в жидком состоянии. Значение  $Q_v$  можно получить в калориметрической бомбе при сжигании топлив а в кислороде. При этом следует учесть потери в окружающую среду. В калориметрической бомбе сера окисляется до  $SO_2$ .

Низшая теплотворная способность топлива  $Q_n$  – количество тепла, выделяющегося при полном сгорании кг топлива с образованием  $CO_2$ ,  $H_2O$  и  $SO_2$  которые находятся в газообразном состоянии. При определении не учитывается расход тепла на испарение влаги топлива.

Фракции нефти обладают большой теплотворной способностью. Теплотворная способность метана равна 11 954 ккал/кг, гексана – 10 780, эйкозана – 10 568 и т.п. Среднее значение  $Q_n$  мазута равно 10 000 ккал/кг.

Высшая теплота сгорания атомарного водорода составляет порядка 85 500 ккал/кг атом, высшая же теплота молекулярного газообразного водорода равна только 34 000 ккал/кг. Разность в 51 500 ккал/кг обусловлена расходом энергии на разрыв внутримолекулярных связей.

### 1.2.6 Диэлектрические свойства

Нефть и ее фракции являются хорошими диэлектриками. В частности удельное сопротивление твердого парафина составляет  $10^{18} - 10^{21}$  Ом/м<sup>3</sup>, для нефти  $R = 10^{11} - 10^{15}$  Ом/м<sup>3</sup>.

Поэтому отдельные фракции нефти нашли широкое применение в электротехнической промышленности. В то же время при транспортировке нефти крупными танкерами (грузовместимостью более 20000 т) под воздействием внешних сил в танках формируются значительные потенциалы статистического электричества, разряды которых могут привести к воспламенению и взрыву. Поэтому танкеры грузовой вместимостью более 20000 т, начиная с 1973 года, согласно требованиям МК МАРПОЛ 73/78, оборудуются системами инертных газов. Для обеспечения безопасности мореплавания их танки должны быть инерттизированы как при транспортировке груза, так и при балластных переходах.

### 1.3 Отрицательные факторы разлива нефти и нефтепродуктов на воде

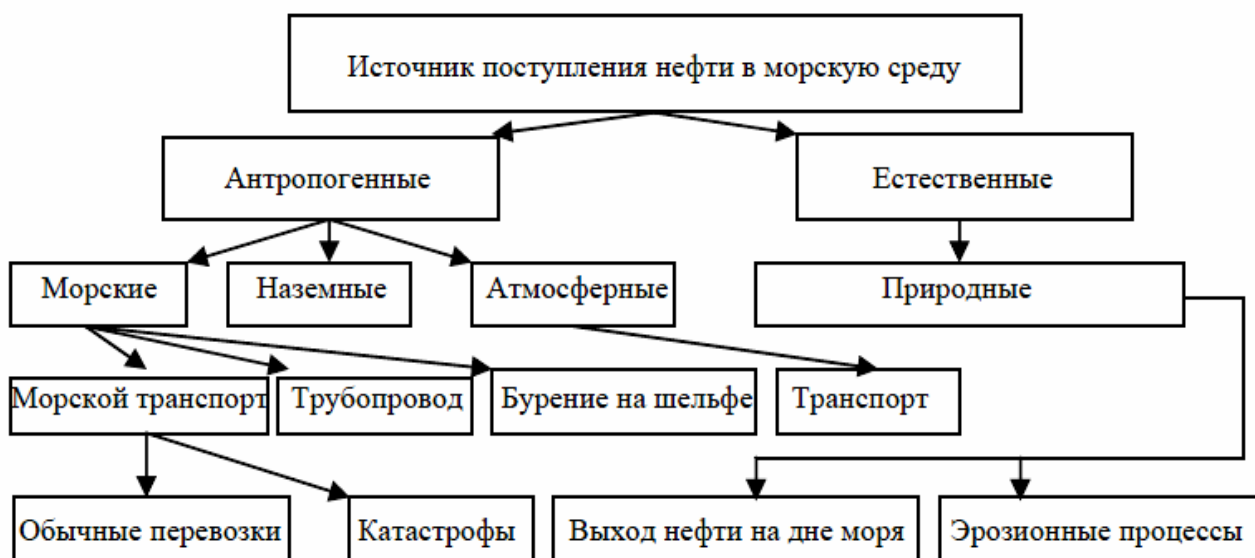
Нефтяной разлив (на воде) – попадание нефти или нефтепродукта в гидросферу земли в результате действий человека либо естественным путём. В это понятие также входят аварии танкеров, аварии на нефтяных платформах, буровых установках, скважинах, выброс любых веществ, полученных от переработки сырой нефти, а также просачивание нефти со дна [17].

На удовлетворение более 60 % мировых энергетических потребностей постоянно расходуются очищенные нефтепродукты. В связи с этим становится

невозможным применение такого количества нефтепродуктов без потерь. Количество случайных потерь или тех, которые были предусмотрены возрастает, поэтому предметом серьёзного беспокойства сегодня является загрязнение моря нефтью (Н) и нефтепродуктами (НП). Нефть и нефтепродукты являются одним из наиболее опасных загрязняющих веществ (до 3000 ингредиентов), многие из которых ядовиты для любых живых организмов.

По данным исследований, всего 2 % нефти, которые попадают в морскую воду, приходится на аварии транспортирующих танкеров и барж, а также 1 % выливается из негерметичных трубопроводов и ещё 1 % во время бурения скважин. 63 % нефти попадает в воду естественным путём, просачиваясь со дна [12]. Ежегодно вследствие всех вышеперечисленных факторов в океаны попадает примерно 600 000 т нефти [23].

Попадание нефти и нефтепродуктов в воду имеют весьма различные проявления и причины. Вероятность, частота возникновения, масштаб, интенсивность и экологические последствия аварийных разливов нефти на воде различаются в зависимости от широкого спектра природных и технологических факторов. Источники попадания Н и НП в воду могут иметь природный и техногенный характер (рисунок 1.6). Просачивание нефти в грунтовые воды, водные бассейны и водные горизонты считается природным источником.



## Рисунок 1.6 – Источники поступления нефти в водную среду

Исключение естественного попадания нефти в гидросферу является невозможным. Поэтому следует разобрать техногенные причины. Загрязнение гидросферы Н и НП происходит на всех стадиях её перемещения от месторождения до потребителя.

Показателем того, что человечество пока что не может предотвратить пагубное влияние нефти на гидросферу Земли стали аварии танкеров и нефтедобывающих платформ в начале XXI века. Наблюдения Земли с космических спутников показали, что нефтяная плёнка покрывает 30 % мирового океана. В последние годы в России концентрация углеводородов в прибрежных водах составила 0,5–13 ПДК [15].

Проблема является актуальной, так как на территории России огромное количество поверхностных, подземных вод, которые заключены во множество озёр, болотных массивов, подводных рек, грунтовых вод и артезианских бассейнов. К тому же, берега нашей страны омывают два океана и двенадцать морей.

Нефть, которая попадает в воду проходит некоторые стадии: растекание, испарение, диспергирование, эмульгирование, растворение. В безветренную погоду 1 м<sup>3</sup> сырой нефти за 10 мин растекается на водной поверхности пятном площадью 1800 м<sup>2</sup> при средней толщине слоя 100 мкм. В процессе испарения из нефти выделяются лёгкие компоненты, что ведёт к изменению химических и физических свойств нефти, например, таких как: плотность, вязкость, содержание воды и т.д. При колебаниях воды и течениях происходит смешивание нефти с водой, что приводит к появлению либо нефтеводяной эмульсии, которая диспергирует с течением времени, либо водно-нефтяной эмульсии, которая образуется при эмульгировании нефти. После диспергирования нефти начинается её осаждения на дно, после чего становится составной частью донных отложений водоёма. Также нефть может образовывать стойкие 50–80 % эмульсии при поглощении оставшимися

загрязнителями минеральных веществ из воды. Эти эмульсии могут растворяться очень долгое время, при этом оставаясь на воде или берегу в течение нескольких месяцев без изменений [25].

Основное загрязнение воды Н и НП, помимо разливов нефти в результате различных аварий, создаётся за счёт сточных вод нефтехимических и нефтеперерабатывающих предприятий, главным компонентом стока которых являются органические вещества – углеводороды различных классов (нефтепродукты).

Нефтяные загрязнения, которые попадают в природные воды из различных источников, способны рассеиваться и мигрировать. При этом под влиянием испарения и интенсивного протекания химического и биологического разложения состав нефтепродукта в поверхностных водах претерпевает быстрые изменения за короткий срок, а в подземных водах процессы разрушения нефтепродукта, наоборот, заторможены.

#### 1.4 Растекание нефтепродуктов

Поведение нефтепродуктов, разлившихся на поверхности жидкости, зависит от физико-химических свойств нефти и от состояния водной среды. Процесс растекания нефтепродукта по поверхности воды можно описать следующим образом. В первые минуты разлива НП весьма быстро распространяется по водной поверхности (имеет место эффект смачивания). Скорости распространения могут варьироваться в широких пределах и будут зависеть от физических свойств нефтепродукта, и данных гидрометеорологических условий. Продолжительность процесса будет зависеть от объёма пролившегося НП и может длиться от нескольких минут до нескольких дней. Дальнейшее растекание нефтепродукта по водной поверхности объекта будет зависеть от действия поверхностного натяжения и диффузии (турбулентной), точнее турбулентным характером касательных напряжений на границах раздела нефть-вода и нефть-воздух. Деформация и перенос поля поверхностного загрязнения определяются совместным действием ветра и течений в месте нахождения

нефтяного слива. С самого начала разлива начинают испаряться летучие компоненты нефтепродукта, в процессе чего изменяются физико-химические свойства (вязкость и плотность) разливающегося НП. Поскольку количество испарившейся нефти определяется как площадью испарения, так и гидрометеорологическими условиями (ветер, температура), процессы растекания и испарения тесно связаны. При наличии сильного ветра, что влечёт за собой волнение, часть нефтепродукта оказывается в воде в виде капель, образуя эмульсию типа вода в нефти. Перемещение эмульсии обусловлено практически теми же факторами, что и перенос нефтяной плёнки.

Анализируя выше сказанное, можно сделать вывод, что поведение нефтепродукта на водных объектах зависит от многих факторов, которые определяются как физико-химическими свойствами самой нефти, так и гидрометеорологическими условиями окружающей среды.

Данные натуральных наблюдений свидетельствуют, что нефтяной разлив на поверхности моря наблюдается в виде линзы или системы линз, соединенных тонкой пленкой нефтепроизводных веществ. В линзах содержится более 90 % всей массы нефти. Физические механизмы, описывающие растекание тонких и толстых пленок жидкости, принципиально различны.

Известно, что сырая нефть не может рассматриваться как специфический однородный продукт минерального происхождения. Различные сорта нефти имеют отличные друг от друга свойства. Например, плотность Н и НП варьируется в диапазоне от  $950 \text{ кг/м}^3$  до  $700 \text{ кг/м}^3$ , а коэффициент растекания от 28 дин/см до 15 дин/см [11].

### 1.5 Последствия попадания нефтепродуктов в окружающую среду

Масштабы загрязнения водных объектов нефтью и нефтепродуктами в основном определяется объёмом излившейся нефти, площадью растекания нефтяного пятна и формой основной массы Н или НП, которая присутствует в водном объекте, что во многом определяется сочетанием природных факторов [5].

Процесс влияния нефтепродуктов на окружающую среду является серьёзной экологической проблемой. Так же наличие нефтяной плёнки несёт в себе пожарную опасность.

#### 1.5.1 Экологическая проблема попадания нефтепродуктов в окружающую среду

Попадание нефти и нефтепродуктов в гидросферу может вызывать изменение свойств водной среды таких как: физические, химические и биологические свойства. Также может быть нарушен ход естественных биохимических процессов. В процессе трансформации углеводородов Н и НП имеет место образование стойких к микробиологическому расщеплению ещё более токсичных соединений, обладающих канцерогенными и мутагенными свойствами.

При поступлении нефтяных загрязнений в водную среду происходит отрицательное воздействие на планктон и бентос, серьёзный вред наносится популяции птиц, морских млекопитающих и рыб. Наблюдается загрязнение покровных тканей и участие углеводородов в обмене веществ водных организмов. В тканях промысловых рыб могут накапливаться вредные вещества, наиболее опасные из которых полициклические ароматические углеводороды. Прямое летальное воздействие нефти и нефтепродуктов на водные организмы наблюдается впервые 5–20 ч, когда концентрация углеводородов в воде составляет 1–100 мг/л, а наиболее токсичных ароматических углеводородов 1–100 мкг/л.

Многолетний опыт показывает, что к настоящему времени по многим причинам остаются неразрешенными проблемы по оценке токсичности нефтепродуктов для человека, и в большей степени – по отношению к окружающей среде.

Попадая в гидросферу, нефть и нефтепродукты претерпевают множество сложных трансформаций, многие из которых в настоящее время практически не изучены.



Любой из классов НП способен стать вредной примесью, которая загрязняет воду. При малых концентрациях нефтяные загрязнения могут влиять только на вкус и запах воды, а при больших концентрациях могут образовываться огромные нефтяные пятна, которые являются причиной экологической катастрофы [13].

### 1.5.2 Пожарная опасность нефтепродуктов

Большинство возгораний в основном происходит в местах хранения и переработки, а в остальных случаях мы имеем дело с нефтяной плёнкой.

Практически все сорта нефти и виды нефтепродуктов относятся к легковоспламеняющимся жидкостям, что указывает на возможность их воспламенения и устойчивого горения, поэтому при аварийных разливах нефти и нефтепродуктов всегда необходимо учитывать их огнеопасность. Нефть и нефтепродукты являются жидкостями, пары которых могут образовывать с воздухом взрывоопасную смесь. Если температура вещества выше температуры вспышки, то над открытой поверхностью жидкого топлива образуется горючая смесь. Если поднести источник зажигания к данной смеси, то произойдёт вспышка, пламя которой начнёт распространяться по поверхности нефтепродукта со скоростью 1,2–1,4 м/сек.

Для того чтобы оценить пожарную опасность нефтяного разлива необходимо учесть основные характеристики нефтепродуктов:

- температура вспышки;
- температура воспламенения;
- температура самовоспламенения;
- группа и потенциал горючести;
- концентрационные пределы взрывоопасных смесей.

Показатель температуры вспышки тесно связан с температурой кипения (испаряемостью).

Чем легче нефтепродукт, тем лучше он испаряется, тем ниже его температура вспышки. Температурные пределы вспышки нефти и

нефтепродуктов зависят от их испаряемости и упругости паров, и имеет весьма широкий диапазон: от  $-35$  до  $36$  °С для сырой нефти, от  $-36$  до  $-7$  °С для бензина, от  $15$  до  $60$  °С для керосина – от  $60$  до  $120$  °С для мазута – от  $130$  до  $325$  °С для масла.

Концентрационные пределы воспламенения для жидкостей могут быть определены по справочной литературе, экспериментально или расчетным путем. С точки зрения пожарной безопасности при аварийных разливах нефти и нефтепродуктов необходимо не допустить образования горючей среды [7].

### 1.6 Методы ликвидации разлива нефтепродуктов

При проведении работ по сбору и утилизации разлитых нефтепродуктов важно быстро предотвратить возможность возникновения пожара и обеспечить экологическую и пожарную безопасность местности в процессе ликвидации.

#### 1.6.1 Термический метод

Применяется в основном при разливах нефти в водной среде, но по сравнению с другими методами применяется значительно реже. Для его применения необходимо, чтобы слой нефти был более 3 мм, в противном случае из-за охлаждающего действия воды она гореть не будет. Ещё одной проблемой при реализации данного метода является то, что горючие фракции улетучиваются достаточно быстро, что также препятствует горению [20].

#### 1.6.2 Механический метод

Наибольшую эффективность данный метод имеет в первые часы после разлива. Причиной тому является достаточная толщина слоя нефти. С течением времени слой становится тоньше, а площадь загрязнения больше. Кроме того применение данного метода осложняется при очистке акваторий верфей и портов. Дело в том, что такие акватории загрязнены различным мусором: досками, щепой и другими предметами, что препятствует очистке вод от нефтепродуктов.

Во всём мире при ликвидации разливов нефтепродуктов в водной среде используются различные модификации нефтесборщиков. Данная технология не

решает проблему полностью, так как после сбора на водной поверхности остаётся около 30 % нефтепродуктов. Ещё одной отрицательной стороной данного метода является то, что при сборе нефти с помощью всасывающих устройств нефтесборщики поглощают значительное количество воды, около 40–80 %. Забранная вода содержит нефтепродукты в различном состоянии: от плавающих до эмульгированных. Необходима дополнительная очистка этих вод прежде, чем вернуть их обратно в водоём, что несёт в себе дополнительные затраты. Таким образом, себестоимость очистки единицы загрязнённой нефтепродуктами площади возрастает приблизительно в 2 раза. Таким образом, использование данной технологии при толщине нефтяной плёнки 1–3 мм не рационально.

### 1.6.3 Химический метод

При использовании данного метода может быть достигнута эффективность очистки воды от Н и НП до 95 %. Такой показатель достигается за счёт добавления в воду вступающих в реакцию с нефтью всевозможных реагентов. Реагенты способны выводить Н и НП в виде осадка. У данного метода есть и недостаток, который обусловлен возможностью оседания Н и НП на дно водного объекта, что является вторичным загрязнением водной среды. Использование адсорбентов – это ещё одна разновидность данного метода, которая позволяет добиться эффективности в 98 % [8].

Ещё один недостаток данного метода – невозможность его применения для подвижных вод (рек). Рассматриваемый способ может быть применён только в ограниченном объёме воды, т.е. необходима локализация очага загрязнения.

### 1.6.4 Микробиологический метод

Этот метод основывается на применении бактерий, которые являются нефтеокисляющими. Они способствуют микробиологическому разложению нефти. Взяв за основу данные бактерии, изготавливается сухой порошок по определённой технологии. Кроме микроорганизмов в состав входят биогенные соли, которые служат подкормкой бактерий и способствуют их активизации. В

данном порошке содержится 10 % влаги. Использование этого способа затруднено, так как процесс очистки протекает весьма медленно.

Достоинством данного метода является высокая эффективность при незначительных концентрациях нефтепродуктов и экологическая безопасность. Так же этот способ может быть привлекательным с экономической точки зрения. Управляемая интенсификация биодegradации углеводородов путем целенаправленного применения селективных нефтеокисляющих бактерий – это перспективное направление для очистки производственных сточных вод от примесей нефтепродуктов. Исходя из этого, для применения такого рода биопрепаратов, содержащих активные микроорганизмы, необходима разработка эффективной технологии применения этих препаратов. Наилучший результат будет достигнут только в случае строгого выполнения данной технологии в процессе очистки. При оптимальном соотношении консорциума микроорганизмов и концентрации биостимулирующих веществ удается ускорить биологическое окисление нефтяных загрязнений в десятки и сотни раз и снизить остаточное содержание нефтепродуктов до конечных продуктов окисления –  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  [20].

#### 1.6.5 Дамбы

Для локализаций загрязнений нефтепродуктами на почве и воде применяются различные типы дамб. Кроме дамб могут использоваться земляные амбары, запруды, а также траншеи для отвода нефти. Применение того или иного сооружения зависит от различных факторов: расположения на местности, времени года, размера загрязнения и других факторов.

#### 1.6.6 Физико-химический (метод с использованием сорбентов)

В настоящее время этот метод признан наиболее эффективным и безопасным. Выбор того или иного сорбента зависит от ряда факторов, в том числе от масштаба загрязнения, этапа очистки, требуемого качества очистки, а также от состояния загрязняющих нефтепродуктов. В этом направлении происходит активный поиск путей улучшения качества уже существующих

веществ и разработка новых. Наиболее перспективным считаются природные сорбенты и сорбенты из растительных остатков.

Кроме вышеуказанных традиционных методов, в настоящее время разрабатываются новые методы и технологии, позволяющие эффективно бороться с нефтяными загрязнениями. Подробнее остановимся на некоторых из них [9].

#### 1.6.7 Биосорбционный метод

Биосорбционный метод, разработанный в НИИ ВОДГЕО, позволяет проводить глубокую очистку сточных вод от содержащихся в них нефтепродуктов. Принцип данного метода состоит в совместном применении сорбентов и микроорганизмов. Он основан на адсорбции загрязнений из воды активированным углем, биомодификации резистентных загрязнений в микропористой структуре сорбента в биоразлагаемую форму с последующим их окислением биопленкой на поверхности сорбента .

Данный способ является наиболее эффективным для очистки вод от биорезистентных и биоразлагаемых загрязняющих веществ, таких как: нефтепродукты, соединения азота, фосфорорганические и хлорорганические соединения и другие. Подобного рода результат не может быть достигнут с помощью отдельного использования микробиологического и сорбционного методов [21].

#### 1.6.8 Метод магнитов

Данный метод является перспективным для очистки сточных вод, содержащих нефтепродукты. Его принцип может быть использован при создании на нефтебазах, нефтеперерабатывающих предприятий, нефтепромыслах локальных очистных сооружений. Кроме того данная технология применима для ликвидации загрязнений водоёмов нефтепродуктами в результате техногенных аварий.

Технология очистки воды от эмульгированных и растворенных нефтепродуктов заключающаяся в фильтровании воды через несколько слоев

базальтового волокна, чередующихся со слоями порошкообразного адсорбента - высокоактивного оксида алюминия, отличается тем, что воду предварительно пропускают через устройство с попарно установленными постоянными магнитами, обеспечивающими последовательное воздействие разноименных полюсов на воду [4].

#### 1.6.9 Озонирование воды

Данный способ является одной из новых разработок в области очистки вод от нефтяных загрязнений. Очистка предварительно отфильтрованной воды проходит в два этапа. В результате в ней значительно снижается содержание растворенных углеводородов и взвешенных веществ. В специальных резервуарах смесь озона и воздуха вступает в контакт с водой. Часть озона, не вступившая в реакцию, выводится и распадается. Такой способ очистки сточных вод, загрязнённых нефтепродуктами, позволяет не только избавиться от нефтеуглеводородов, но и улучшить их органолептические свойства.

#### 1.6.10 Очистка флотационно-кавитационным методом

Очистка сточных вод с помощью данного метода от органических загрязнителей достаточно широко распространена в различных промышленных отраслях. Причиной тому является достаточно простая технология очистки и доступность используемых реагентов. Но данный метод имеет существенный недостаток – невысокое качество очистки.

Для повышения качества очистки сточных вод возможно применение адсорбционных методов. Недостатком применения данного метода является повышение стоимости процесса. Для достижения глубокой очистки вод от содержащихся в них нефтепродуктов используются кавитационные явления, возникающие при работе насосов высокого давления установок напорной флотации. При возникновении этих явлений органические вещества, содержащиеся в водах, разрушаются. Таким образом, применение данного метода доочистки нефтесодержащих сточных вод промышленных предприятий является целесообразным [18].

### 1.6.11 Очистка с помощью магнитных наночастиц

В настоящее время за рубежом широкое применение при очистке жидких сред от различных загрязнителей получил метод, основанный на использовании магнитных наночастиц. В основе данной технологии лежит принцип омагничивания нефтепродуктов при добавлении магнитной жидкости (МЖ) в сточные воды и последующего отделения омагниченных нефтепродуктов специальным магнитным сепаратором. В процессе очистки сточных вод от нефтепродуктов предложенным способом, используется силовое взаимодействие магнитной жидкости и неоднородного магнитного поля. В загрязненную воду добавляют магнитную жидкость, после интенсивного перемешивания смеси, капельки магнитной жидкости растворяются в загрязнениях, которые становятся слабомагнитными. Полученную эмульсию остаётся пропустить через область неоднородного магнитного поля и извлечь магнитные капли, снижая, таким образом, содержание нефтепродуктов в воде [16].

### 1.7 Постановка задачи исследования

Ввиду проблем, которые возникают при использовании нефтепродуктов, возникает вопрос об их решении. Так как о способах предупреждения и ликвидации экологических проблем в гидросфере имеется достаточно большой объём литературных данных, то это говорит о том, что большое количество учёных уже достаточно давно заняты этим вопросом. Однако по проблемам, связанным с пожарной опасностью на водной поверхности, проведённых исследований достаточно мало, из чего следует, что этот вопрос не раскрыт до конца и движение в этом направлении является актуальным.

Исходя из поставленных целей и анализа литературы, были поставлены следующие **задачи**:

- 1) изучить влияние толщины нефтяной плёнки на её пожарную опасность;
- 2) изучить влияние толщины водяного слоя на пожарную опасность нефтяной плёнки;
- 3) изучить влияние наличия промежутка в виде обратной нефтяной эмульсии на пожарную опасность нефтяной плёнки;

4) разработать метод снижения пожарной опасности нефтяной плёнки на водной поверхности.



## 2 ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТОВ И МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1 Объект исследования

В настоящее время нефть является ценнейшим энергетическим ресурсом, без использования которого невозможно представить современную цивилизацию. Однако процессы добычи, транспортировки, хранения и переработки нефти и нефтепродуктов нередко становятся источниками загрязнения окружающей среды. Наиболее часто нефтепродукты попадают в окружающую среду (а именно в воду) вследствие аварийных разливов, произошедших при транспортировке сырья по морю либо нефтепроводу, проложенному по дну водоёма. После чего образуется слой нефтепродуктов, плавающих на поверхности воды – нефтяная плёнка.

Вследствие появления нефтяной плёнки на водной поверхности возникает ряд проблем:

1) Экологическая проблема, т.к. нефтепродукты оказывают значительное пагубное воздействие на живые организмы и растительность;

2) Пожарная опасность, обусловленная способностью разлившихся нефтепродуктов воспламеняться и устойчиво гореть.

С учётом нашего направления «пожарная безопасность» нами была изучена проблема пожарной опасности нефтеразливов на водной поверхности.

### 2.2 Характеристика используемых веществ

В качестве веществ, использующихся в экспериментальной части исследования были взяты образцы нефтепродуктов с различных месторождений:

- НПС «Торгили» Тюменское УМН – нефть № 1;
- НПС «Валтор» Сургутское УМН – нефть № 2;
- НПС «Суторминская» Ноябрьское УМН – нефть № 3.

## 2.3 Характеристика основных нефтяных фракций

Фракционный состав является важным показателем качества нефти. В процессе перегонки на нефтеперерабатывающих заводах при постепенно повышающейся температуре из нефти отгоняют части – фракции, отличающиеся друг от друга пределами выкипания.

При атмосферной перегонке получают следующие фракции, выкипающие до 350 °С, – светлые дистилляты:

- до 100 °С – петролейная фракция;
- до 180 °С – бензиновая фракция;
- 140-220 °С – лигроиновая фракция;
- 180-350 °С – керосиновая фракция;
- 220-350 °С – дизельная фракция.

Последнее время фракции, выкипающими до 200 °С, называют лёгкими, или бензиновыми, от 200 до 300 °С – средними, или керосиновыми, свыше 300 °С – тяжёлыми, или масляными [19].

Лёгкие (бензиновые) фракции в основном состоят из следующих веществ: бензин А70, А95, н-гексан, циклогексан, н-октан, изооктан и т.п. Температуры вспышки данных фракций находятся в диапазоне от – 38 до 16 °С.

Средние (керосиновые) фракции представлены: летним и зимним дизельным топливом, н-деканом, н-додеканом и т.п. Температуры вспышки керосиновых фракций находятся в диапазоне от 13 до 74 °С.

Тяжёлые (масляные) фракции: мазут, масло И45 и т.п. Температуры вспышки находятся в диапазоне от 100 до 140 °С.

## 2.4 Подготовка к проведению экспериментов

### 2.4.1 Подготовка нефтяной плёнки

Для получения слоёв нефтяной плёнки толщиной от 1 до 4 мм, был вычислен объём жидкости, необходимый для создания слоя в 1 мм. Были определены глубина и внутренний диаметр тигля, в котором проводились опыты. На основании полученных измерений был рассчитан объём тигля и

объём жидкости, который образует слой толщиной в 1 мм в тигле. Для тигля, в котором проводились эксперименты для данного исследования объём жидкости, образующий слой толщиной в 1 мм был равен 2 мл.

#### 2.4.2 Подготовка нефтяной эмульсии

Для приготовления нефтяных эмульсий использовались следующие эмульгаторы:

- № 1 Натрий додецилсульфат (додецилсульфоукислоты натриевая соль), (ТУ 6-09-64-75);
- № 2 Кальций хлористый технический, (ГОСТ 450-77);
- № 3 Натрий тетраборнокислый 10-водный, (ГОСТ 4199-76 (СТ СЭВ 1751-79)).

Для определения наиболее эффективного эмульгатора был проведён ряд экспериментов с тремя имеющимися эмульгаторами и тремя видами нефти. При приготовлении нефтяной эмульсии соотношение воды и чистой нефти было 50:50. В результате анализа справочной литературы была определена наилучшая растворимость для эмульгатора № 1 – 2,6 г эмульгатора на 100 мл воды, для № 2 – 7,5 г эмульгатора на 100 мл воды, для № 3 – 2,5 г эмульгатора на 100 мл воды.

В химический термостойкий стакан объёмом 300 мл была налита дистиллированная вода объёмом 100 мл, после этого в воду был добавлен эмульгатор. Стакан помещался на электрическую печку, между дном стакана и поверхностью нагрева прокладывалась асбестовая сетка в целях предотвращения местного нагрева и повреждения стакана. Температура жидкости контролировалась с помощью термометра и была доведена до 40 °С. Таким образом был получен раствор эмульгатора в воде. В целях техники безопасности нагрев жидкости проводился под вытяжным шкафом, термометр был опущен в раствор и закреплён на штативе, для защиты от ожогов рук были использованы хлопковые перчатки. В полученный раствор эмульгатора тонкой струей подливалась чистая нефть. Стакан был установлен под пропеллерной

мешалкой, закреплённой на штативе, представленной на рисунке 2.1. Предварительно стакан накрывался крышкой с отверстием. Крышка способствовала предотвращению разбрызгивания жидкости, а отверстие в крышке было необходимо для погружения мешалки в стакан. Процесс смешивания продолжался в течение 5 мин. После перемешивания полученная нефтяная эмульсия была помещена в стеклянную колбу и оставлена на 24 часа в целях наблюдением за процессом расслаивания жидкости и определения наиболее подходящего эмульгатора.



Рисунок 2.1 – Пропеллерная мешалка

Данный эксперимент проводился с каждым видом эмульгатора для каждой из трёх видов нефти. Таким образом в результате проведённых экспериментов было получено 9 проб эмульсий. В результате анализа данных полученных экспериментальным путём было выяснено, что эмульсии, в составе которых находился эмульгатор натрий тетраборнокислый 10-водный, оказались наиболее стойкими и были подвержены расслаиванию в меньшей степени. После определения наиболее стойких эмульсий, были отобраны три пробы: эмульсия нефти № 1, эмульсия нефти № 2, эмульсия нефти № 3, для приготовления которых использовался эмульгатор – натрий тетраборнокислый 10-водный. Данные эмульсии были помещены в три делительные воронки и оставлены для дальнейшего отстаивания ещё на 24 часа.

В результате дальнейшего отстаивания произошло частичное расслоение эмульсий, в делительных воронках образовалось по два вида жидкости. Верхняя жидкость черно-коричневого цвета имеет густую маслянистую консистенцию, а нижняя мутная жидкость с черными вкраплениями являлась более подвижной. Таким образом, было выдвинуто предположение, что в делительных воронках образовались эмульсии двух типов – вода в масле (верхняя жидкость) и масло в воде (нижняя жидкость).

В целях подтверждения данной гипотезы был поставлен эксперимент по определению содержания нефтепродуктов и воды в полученных жидкостях.

Для подтверждения того, что нижняя жидкость является эмульсией типа масло в воде (М/В) на покровное стекло были нанесены несколько капель данной жидкости. Так как в эмульсиях типа масло в воде дисперсионной средой является вода, а дисперсионной фазой частицы нефти, то в целях определения присутствия нефтепродуктов в воде, на покровное стекло был нанесён краситель Кристаллический фиолетовый. Данный краситель не растворяется в воде, но способен растворяться в маслах и нефтепродуктах. Результаты эксперимента представлены на рисунке 2.2.

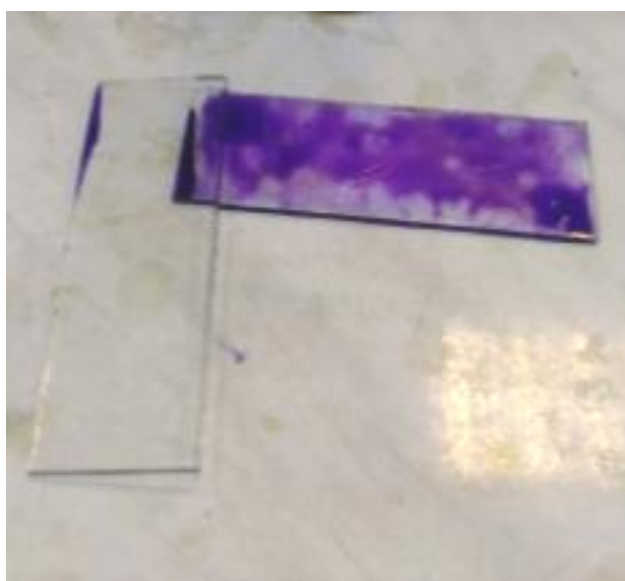


Рисунок 2.2 – Окрашивание эмульсии типа масло в воде

При нанесении красителя произошло окрашивание частиц нефти, присутствующих в воде. Такое поведение свидетельствует, что нижний слой жидкости является нефтяной эмульсией типа масло в воде (М/В).

Для подтверждения того, что верхняя жидкость является эмульсией типа вода в масле (В/М) на покровное стекло были нанесены несколько капель данной жидкости, в качестве красителя был использован Эозин БА. Данный краситель не растворяется в маслах и нефтепродуктах, но способен раствориться в воде. Результаты эксперимента представлены на рисунке 2.3.

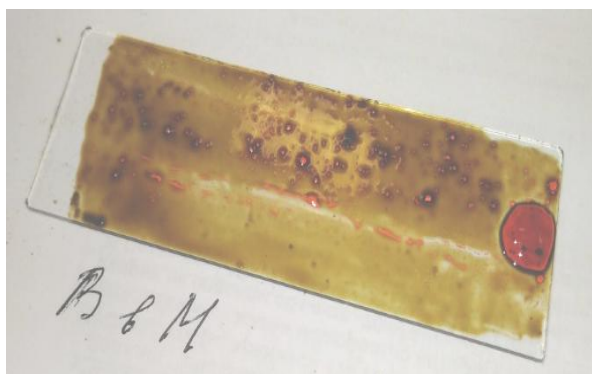


Рисунок 2.3 – Окрашивание эмульсии типа вода в масле

При нанесении красителя произошло окрашивание частиц воды, присутствующих в нефти, это подтверждает, что верхняя жидкость является нефтяной эмульсией типа вода в масле (В/М).

Для дальнейшего использования эмульсий с помощью делительной воронки был произведён раздел их по типам. В результате чего, получилось 6 образцов эмульсий.

## 2.5 Методы экспериментального определения показателей пожарной опасности

В соответствии с ГОСТ 12.1.044-89. ССБТ. «Пожаровзрывобезопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения» [3] метод экспериментального определения предпочтителен и является обязательным, если отсутствует апробированный расчетный метод, а также если точность или область применения расчетных методов не удовлетворительна.

### 2.5.1 Метод экспериментального определения показателя температуры вспышки в открытом тигле

Метод реализуется в диапазоне температур от минус 15 до 360 °С и не применим для испытания полимеризующихся при нагревании, гидролизующихся и быстро окисляющихся жидкостей.

Прибор для определения температуры вспышки в открытом тигле включает в себя: тигель с внутренним указателем уровня заполнения (рисунок 2.4), выполненный из коррозионностойкого материала; устройство для нагрева тигля (рисунок 2.5), обеспечивающее скорость нагревания до 17 °С/мин; термометры типа ТН-2 и ТИН-3 с делением шкалы не более 1°С или другие измерители температуры с погрешностью не более указанной; секундомер с погрешностью не более 1 с для контроля нагревания жидкости; трёхстворчатый экран с шириной створки 460 мм и высотой 610 мм для защиты от потоков воздуха; газовая горелка, имеющая пламя в форме шара с диаметром 4 мм.

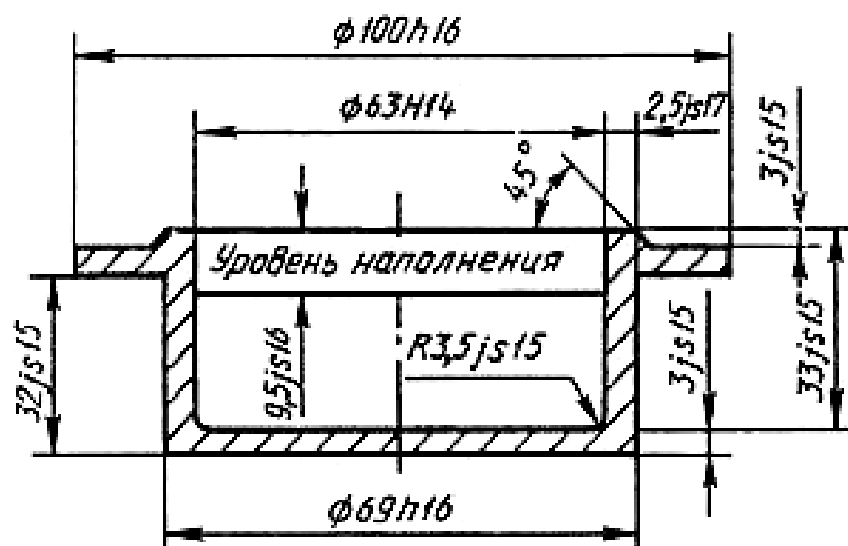


Рисунок 2.4 – Схема тигля с внутренним указателем уровня заполнения

Образец жидкости, имеющей температуру вспышки ниже 79 °С, охлаждают до температуры, которая на 28 °С меньше предполагаемой температуры вспышки. Образцы вязких жидкостей предварительно нагревают до достаточной текучести, но не более чем до температуры, которая на 5 °С ниже предполагаемой температуры вспышки. Прибор устанавливают на ровной

устойчивой поверхности в таком месте, где нет заметного движения воздуха и свет настолько затемнен, что вспышка хорошо видна. Исследуемую жидкость наливают в чистый сухой тигель до метки, не допуская смачивания стенок тигля выше указанной метки. При использовании прибора ТВ исследуемую жидкость наливают до уровня на 12 мм ниже края тигля. Тигель устанавливают на нагревательную пластину аппарата для определения температуры вспышки и воспламенения в открытом тигле; в тигель опускают термометр на расстоянии 6 мм от дна, помещая его в точке, лежащей посередине между центром и стенкой тигля. Зажигают газовую горелку. Пригодность аппарата к работе проверяют по стандартным образцам ГСО 4407-89-4409-89, значения, температуры вспышки которых приведены в таблице 2.1.

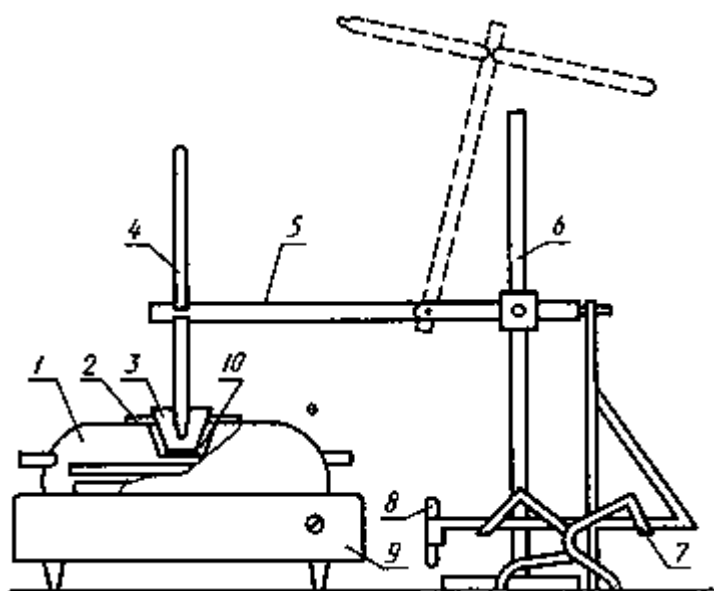


Рисунок 2.5 – Схема установки для определения температуры вспышки и воспламенения

1 – нагревательная ванна; 2 – кольцо из паронита; 3 – фарфоровый тигель; 4 – термометр; 5 – держатель термометра; 6 – штатив; 7 – подставка для горелки; 8 – газовая горелка; 9 – нагревательное устройство; 10 – асбестовая прокладка



Таблица 2.1 – Значения температуры вспышки стандартных образцов ГСО

Индекс и номер стандартного образца	Температура вспышки	Абсолютная погрешность
TOT-1-1	74	3
TOT-2-1	103	3
TOT-3-1	126	3

Включают обогрев прибора. При испытании жидкостей с предполагаемой температурой вспышки выше 79 °С скорость нагревания должна быть 14–17 °С/мин. За 56 °С до предполагаемой температуры вспышки нагревание уменьшают настолько, чтобы скорость повышения температуры за последние 28 °С до температуры вспышки была равна 5–6 °С/мин.

При испытании жидкостей с предполагаемой температурой вспышки ниже 79 °С скорость повышения температуры должна составлять 5 – 6 °С/мин. Испытание на вспышку начинают при достижении температуры образца на 28 °С (5 °С для лаков) ниже предполагаемой температуры вспышки и повторяют через каждые 2 °С (1 °С для лаков) повышения температуры. Перед испытанием лаков на вспышку перемешивают образец в течение 3–4 с при помощи стеклянной палочки, погружая ее на глубину 12–15 мм. Затем палочку вынимают и проводят испытания на вспышку.

При испытании на вспышку пламя газовой горелки проводят при равномерном непрерывном движении от одной стороны тигля до другой в горизонтальной плоскости не более чем на 2 мм выше верхнего края тигля и только в одном направлении. Каждый последующий раз пламя перемещают в противоположном направлении, затрачивая на его перемещение примерно 1 с.

За температуру вспышки в открытом тигле принимают температуру, показываемую термометром при появлении пламени над частью или над всей поверхностью жидкости. Вспышку не следует путать с голубоватым ореолом, иногда окружающим испытательное пламя.

Если испытывают жидкость с неизвестной температурой вспышки, то при этом образец нагревают с постоянной скоростью 5–6 °С/мин.

За температуру вспышки исследуемой жидкости принимают среднеарифметическое значений температуры вспышки, полученных на трех образцах с поправкой на атмосферное давление, рассчитываемой по формуле 2.1.

$$\Delta t = 0,27(101,3 - P_a), \quad (2.1)$$

где  $P_a$  – величина атмосферного давления на момент проведения эксперимента, кПа.

Сходимость метода при доверительной вероятности 95 % не должна превышать 8 °С. Воспроизводимость метода при доверительной вероятности 95 % не должна превышать 16 °С.

Прибор для определения температуры вспышки следует устанавливать в вытяжном шкафу. Рабочее место оператора должно удовлетворять требованиям электробезопасности по ГОСТ 12.1.019 и санитарно-гигиеническим требованиям по ГОСТ 12.1.005.

#### 2.5.2 Метод экспериментального определения показателя температуры воспламенения

Метод реализуют в диапазоне температур от минус 15 до 360 °С и не применяют для испытания полимеризующихся при нагревании, гидролизующихся и быстро окисляющихся жидкостей. Температуру воспламенения определяют в приборах, применяемых для определения температуры вспышки в открытом тигле.

Метод определения температуры воспламенения может существовать как самостоятельный метод или осуществляться одновременно с температурой вспышки на том же образце. После получения вспышки образец продолжают нагревать в том же режиме, что и при определении температуры вспышки. Испытание на воспламенение проводят через каждые 2 °С повышения температуры.

За температуру воспламенения принимают температуру испытания, при которой образующиеся над поверхностью жидкости пары воспламеняются от пламени газовой горелки и продолжают гореть не менее 5 с после его удаления.

За температуру воспламенения исследуемой жидкости принимают среднеарифметическое значений температуры воспламенения, полученных на трех образцах с поправкой на атмосферное давление, вычисляемой по формуле 1.

Сходимость метода при доверительной вероятности 95 % не должна превышать 8 °С. Воспроизводимость метода при доверительной вероятности 95 % не должна превышать 16 °С. Прибор для определения температуры воспламенения следует устанавливать в вытяжном шкафу. Рабочее место оператора должно удовлетворять требованиям электробезопасности по ГОСТ 12.1.019 ССБТ «Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты» и санитарно-гигиеническим требованиям по ГОСТ 12.1.005 ССБТ «Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны».

### 2.5.3 Метод получения охлаждающей смеси

В том случае, если температура вспышки и воспламенения находится ниже температуры окружающей среды, возникает необходимость в охлаждении исследуемой жидкости и поддержании необходимой температуры определенное время. Для получения низких температур в процессе проводимого исследования была получена охлаждающая смесь.

В качестве основных компонентов использовались лёд и поваренная соль. Исходя из анализа справочной литературы, было определено необходимое соотношение компонентов (рисунок 2.6).

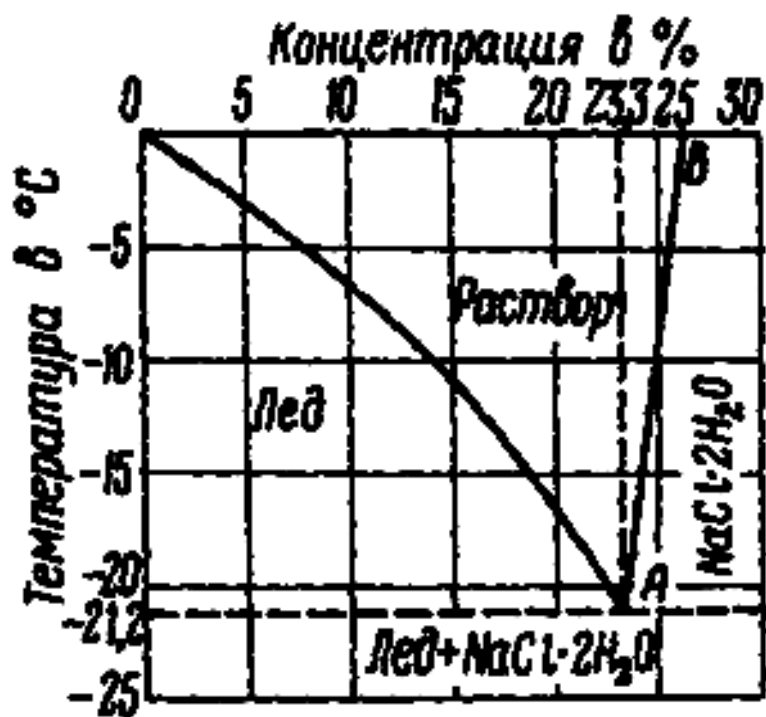


Рисунок 2.6 – График зависимости температуры от концентрации NaCl

Соотношение компонентов при приготовлении охлаждающей смеси было 100 г воды на 30г поваренной соли.

Лед был получен путём замораживания дистиллированной воды в морозильной камере. Смешивание компонентов осуществлялось в фарфоровой ступке, представленной на рисунке 2.7.



Рисунок 2.7 – Смешивание компонентов охлаждающей смеси

После смешивания охлаждающая смесь была помещена в теплоизолирующую емкость, представленную на рисунке 2.8.



Рисунок 2.8 – Емкость с охлаждающей смесью

В охлаждающую смесь помещают металлический тигель с исследуемой пробой и проводят определение показателя.

2.5.4 Методика определение показателей пожароопасности нефти в монослойной системе.

Для исследования влияния вида нефтепродукта на пожароопасные свойства была рассмотрена монослойная система, представленная на рисунке 2.9.

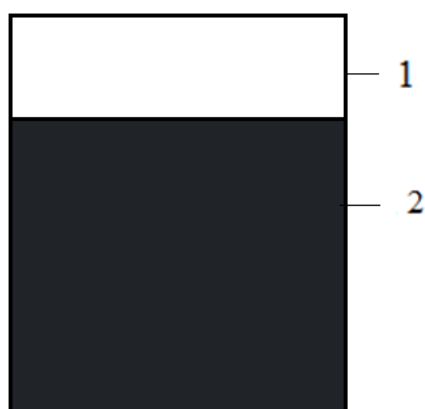


Рисунок 2.9 – Схема монослойной системы

1 – тигель; 2 – чистая нефть

Определение температуры вспышки и воспламенения осуществлялось в соответствии с методикой, указанной в ГОСТ 12.1.044-89 ССБТ «Пожаровзрывобезопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения».

Для проверки пригодности аппарата была осуществлена проверка температуры вспышки по стандартным образцам ГСО 4407-89-4409-89. Полученные результаты были сравнены с результатами, указанными в таблице 2.1 ГОСТ 12.1.044-89. В результате сравнения были сделаны выводы о пригодности аппарата.

Для различных видов нефти температурные диапазоны вспышки и воспламенения колеблются в пределах от минус 30 до 80 °С, поэтому нами был проведён эксперимент по определению температурных диапазонов вспышки и воспламенения для имеющихся образцов нефти.

Для этого образец нефти наливался в металлический тигель, а тигель вместе с образцом помещался в устройство для нагрева. В образец опускался термометр, устройство для нагрева не включалось. После того, как температура образца в тигле была равна температуре окружающей среды, к образцу была поднесена газовая горелка. На момент проведения экспериментов температура окружающей среды была 25 °С. Данный эксперимент проводился для трёх образцов нефти. Те образцы нефтей, у которых в результате эксперимента наблюдались воспламенение или вспышка подлежали охлаждению и повторному проведению эксперимента. Для образцов, у которых не наблюдались вспышка и воспламенение, был продолжен дальнейший нагрев.

Так как предположительные температуры вспышки и воспламенения исследуемых образцов были не известны, то нагрев осуществлялся в соответствии с методикой, указанной в ГОСТ 12.1.044-89 ССБТ «Пожаровзрывобезопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения», со скоростью 5 °С/мин. Газовую горелку к исследуемому образцу нефти подносили раз в 2 мин. Получив предварительную температуру вспышки образца эмульсии, прогрев был

продолжен с такой же скоростью для получения предварительной температуры воспламенения. При получении предварительных температур вспышки и воспламенения образца первая стадия эксперимента была закончена.

Для получения более точных температур вспышки и воспламенения образца нефти, была проведена вторая стадия эксперимента. Нагрев образца начинался с температуры, которая была ниже предварительной температуры вспышки на 10 °С. Скорость, с которой осуществлялся нагрев, была равна 1 °С/мин. После получения температуры вспышки, нагрев образца нефти проводился до температуры, которая была ниже на 5 °С предварительной температуры воспламенения, далее нагрев проводился со скоростью 1 °С/мин. После получения температуры воспламенения образца вторая стадия эксперимента была окончена. Для большей точности полученных данных с каждым образцом нефти вышеуказанные действия были проведены три раза. По результатам данных опытов было определено среднее арифметическое значение температур вспышки и воспламенения для каждого образца нефтяной эмульсии. В соответствии с ГОСТ 12.1.044-89 ССБТ «Пожаровзрывобезопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения» была принята поправка на атмосферное давление по формуле 2.1. Результаты эксперимента записываются в таблицу.

Для образцов нефти, у которых в результате эксперимента при температуре окружающей среды наблюдались воспламенение или вспышка, эксперимент по определению температуры вспышки и воспламенения был проведён при пониженных температурах. Для этого тигель с образцом эмульсии помещался в ёмкость с заранее приготовленной охлаждающей смесью. Температура охлаждающей смеси была равна минус 15 °С. В установленный в объёме охлаждающей смеси тигель, был опущен термометр (рисунок 2.10).

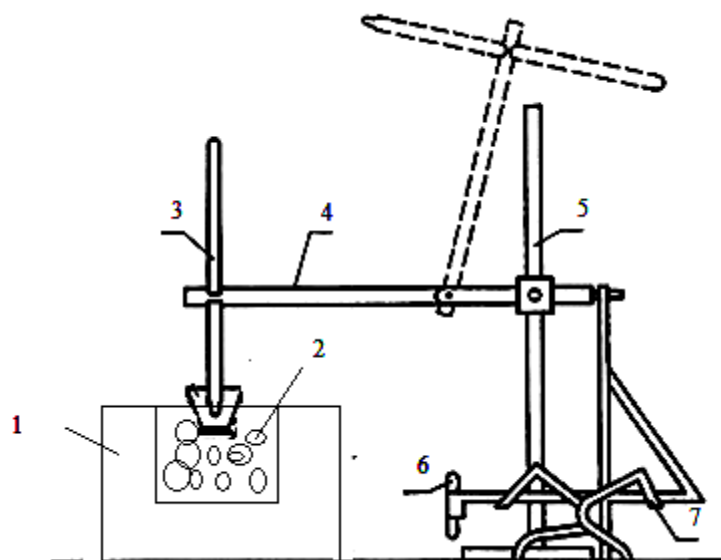


Рисунок 2.10 – Схема установки для определения температуры вспышки и воспламенения с охлаждающей емкостью

1 – теплоизолирующая ёмкость; 2 – охлаждающая смесь; 3 – термометр; 4 – держатель для термометра; 5 – штатив; 6 – подставка для горелки; 7 – газовая горелка

Эксперимент проводился при начальной температуре образца нефти – минус 15 °С. Нагрев жидкости происходил естественным путём. Газовую горелку к исследуемому образцу подносили при повышении температуры на 3 °С. Получив предварительную температуру вспышки образца эмульсии, прогрев был продолжен с такой же скоростью для получения предварительной температуры воспламенения. При получении предварительных температур вспышки и воспламенения образца первая стадия эксперимента была закончена.

Для получения более точных температур вспышки и воспламенения образца нефти эксперимент был повторён ещё 3 раза. Газовую горелку к исследуемому образцу подносили при повышении температуры на 1 °С.

По результатам данных опытов было определено среднее арифметическое значение температур вспышки и воспламенения для каждого образца нефти. В соответствии с ГОСТ 12.1.044-89 ССБТ «Пожаровзрывобезопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения» была



принята поправка на атмосферное давление по формуле 2.1. Результаты эксперимента заносятся в таблицу.

2.5.5 Методика определение показателей пожароопасности нефтяных плёнок в двухслойной системе с постоянной толщиной слоя воды и меняющейся толщиной слоя нефтяной плёнки.

Для исследования температуры вспышки и воспламенения нефтяной плёнки была рассмотрена двухслойная система, представленная на рисунке 2.11.

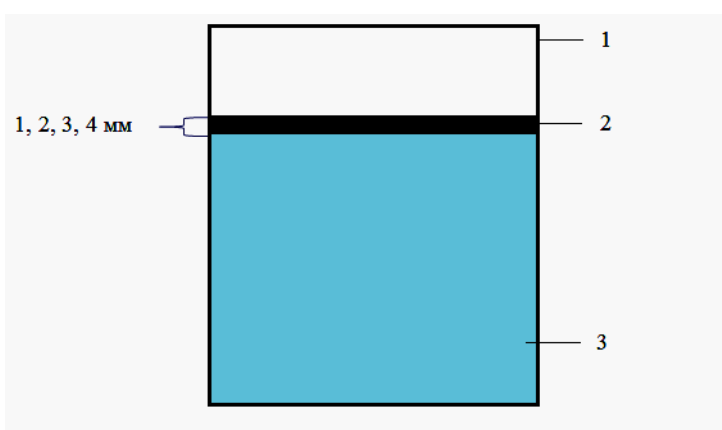


Рисунок 2.11 – Схема двухслойной системы с постоянной толщиной слоя воды

1 – тигель ( $\varnothing$  – 50 мм; h – 60 мм); 2 – изменяющийся слой нефтяной плёнки;  
3 – водяной слой постоянной толщины (30 мм)

Для проведения эксперимента в тигель наливалась вода с постоянной толщиной слоя 30 мм затем, по шпателю, для равномерного распределения по поверхности воды, наливалась нефтяная плёнка слоем 1 мм. Температура вспышки и воспламенения для образца нефтяной плёнки слоем 1 мм определялась по методике, использованной для определения температуры вспышки и воспламенения в монослойной системе.

Опыт был повторён для слоёв толщиной 1, 2, 3 и 4 мм с нефтяными плёнками всех трёх образцов: нефти № 1, нефти № 2 и нефти № 3. Результаты эксперимента заносятся в таблицу.

2.5.6 Методика определение показателей пожароопасности нефтяной плёнки в двухслойной системе с меняющейся толщиной слоя воды и постоянной толщиной слоя нефтяной плёнки.

Для исследования влияния меняющейся толщины слоя воды на температуру вспышки и воспламенения нефтяной плёнки была рассмотрена двухслойная система с постоянной толщиной слоя нефтяной плёнки и меняющейся толщиной слоя воды, представленная на рисунке 2.12.

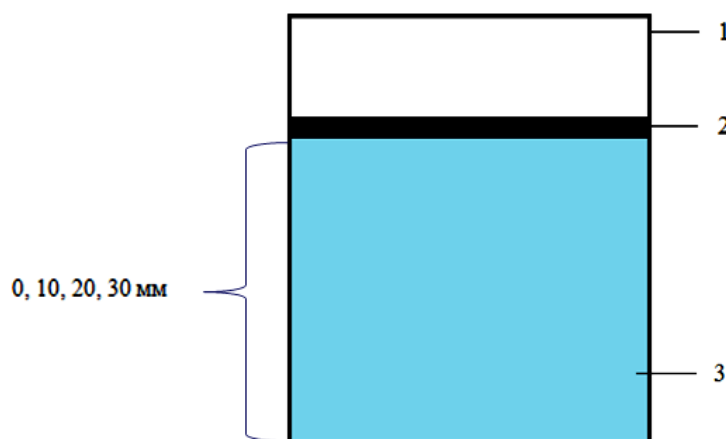


Рисунок 2.12 – Схема двухслойной системы с меняющейся толщиной слоя воды

1 – тигель; 2 – слой нефтяной плёнки постоянной толщины (3 мм);  
3 – изменяющийся водяной слой

На основании методики по определению объёма жидкости, описанной выше, был определён объём воды, который образует слой 10 мм.

Для тигля, в котором проводились эксперименты слой толщиной 10 мм, образовывал вода объёмом 20 мл.

Для проведения эксперимента в тигель наливалась вода с толщиной слоя 10 мм, затем по шпателю, для равномерного распределения жидкости по поверхности, наливалась нефтяная плёнка слоем 3 мм. Температура вспышки и воспламенения для образца нефтяной плёнки слоем 3 мм, находящейся на поверхности воды с толщиной слоя 10 мм, определялась по методике, использованной для определения температуры вспышки и воспламенения в монослойной системе.

Аналогичным образом проводился эксперимент для слоёв воды толщиной 10, 20 и 30 мм, при этом слой нефтяной плёнки оставался постоянным и составлял 3 мм. Эксперимент был проведён с нефтяными плёнками всех трёх образцов: нефти № 1, нефти № 2 и нефти № 3. Результаты эксперимента заносятся в таблицу.

2.5.7 Методика определения показателей пожароопасности нефтяной плёнки в трёхслойной системе с меняющейся толщиной слоя нефтяной плёнки, постоянным слоем эмульсии и постоянным слоем воды.

Для исследования температуры вспышки и воспламенения нефтяной плёнки, располагающейся на промежутке в виде эмульсии, была рассмотрена трёхслойная система, представленная на рисунке 2.13.

Для проведения эксперимента в тигель наливалась вода с постоянной толщиной слоя 30 мм затем, по шпателю, для равномерного распределения жидкости по поверхности воды, наливалась нефтяная эмульсия (вода в масле) слоем 3 мм, после чего наливалась нефтяная эмульсия различного слоя.

Температура вспышки и воспламенения для образца нефтяной плёнки слоем от 1 до 4 мм определялась по методике, использованной для определения температуры вспышки и воспламенения в монослойной системе.

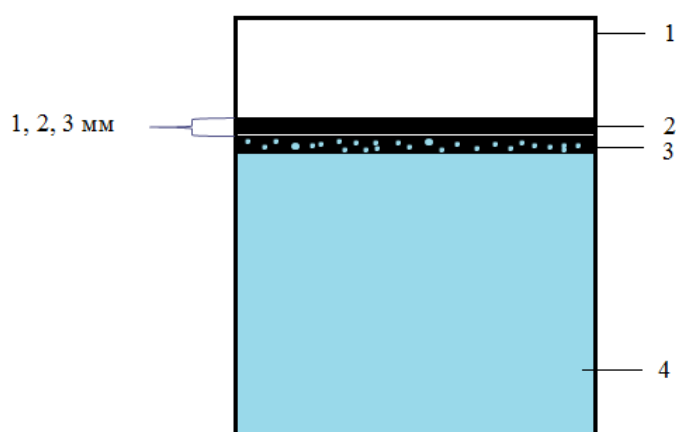


Рисунок 2.13 – Схема трёхслойной системы с изменяющимся слоем нефтяной плёнки

1 – тигель; 2 – изменяющийся слой нефтяной плёнки; 3 – постоянный слой нефтяной эмульсии (3 мм); 4 – постоянный водяной слой

Опыт был повторён для слоёв нефтяной плёнки толщиной 1, 2 и 3 мм с образцом нефти № 2.

Результаты эксперимента заносятся в таблицу.

2.5.8 Методика определения показателей пожароопасности нефтяной плёнки в трёхслойной системе с меняющейся толщиной слоя нефтяной эмульсии, постоянным слоем нефтяной плёнки и постоянным слоем воды.

Для исследования температуры вспышки и воспламенения нефтяной плёнки, располагающейся на промежутке в виде эмульсии, была рассмотрена трёхслойная система, представленная на рисунке 2.14.

Для проведения эксперимента в тигель наливалась вода с постоянной толщиной слоя 30 мм затем, по шпателю, для равномерного распределения жидкости по поверхности воды, наливалась нефтяная эмульсия (вода в масле) слоем от 1 до 3 мм, после чего наливалась нефтяная эмульсия постоянного слоя 3 мм.

Температура вспышки и воспламенения для образца нефтяной плёнки слоем от 3 мм при изменяющемся слое промежутка в виде эмульсии (вода в масле) определялась по методике, использованной для определения температуры вспышки и воспламенения в монослойной системе.

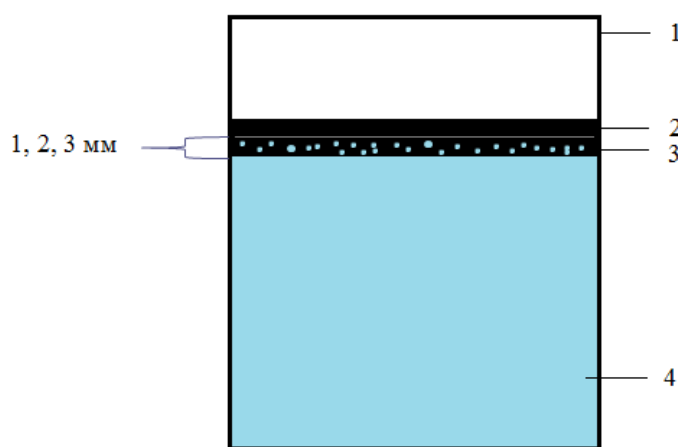


Рисунок 2.14 – Схема трёхслойной системы с изменяющимся слоем нефтяной эмульсии

1 – тигель; 2 – постоянный слой нефтяной плёнки (3 мм); 3 – изменяющийся слой нефтяной эмульсии; 4 – постоянный водяной слой (30 мм)

Опыт был повторён для слоёв нефтяной эмульсии толщиной 1, 2 и 3 мм с образцом нефти № 2.

Результаты эксперимента заносятся в таблицу.

### 3 ОЦЕНКА ПОЖАРНОЙ ОПАСНОСТИ НЕФТЯНЫХ ПЛЁНОК НА ВОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

В соответствии с нормативными документами: ГОСТ 12.1.044-89 ССБТ «Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения»; НПБ 23-2001 «Нормы пожарной безопасности. Пожарная опасность технологических сред. Номенклатура показателей»; СП 155.13130.2014 «Склады нефти и нефтепродуктов. Требования пожарной безопасности» показателями, характеризующими пожаровзрывоопасность горючих жидкостей, являются:

- Группа горючести;
- Температура вспышки;
- Температура воспламенения;
- Температура самовоспламенения;
- Концентрационные пределы распространения пламени (воспламенения);
- Температурные пределы распространения пламени (воспламенения);
- Минимальная энергия зажигания;
- Способность взрываться и гореть при взаимодействии с водой, кислородом воздуха и другими веществами;
- Нормальная скорость распространения пламени;
- Скорость выгорания;
- Минимальное взрывоопасное содержание кислорода;
- Минимальная флегматизирующая концентрация флегматизатора;
- Максимальное давление взрыва;
- Скорость нарастания давления взрыва;
- Концентрационный предел диффузионного горения газовых смесей в воздухе [3].

В рамках данного исследования для достижения целей работы и решения поставленных задач необходимо и достаточно определить следующие

показатели: группа горючести, температура вспышки и температура воспламенения.

Температура вспышки характеризует группу горючести вещества. Для выявления группы горючести используемых в данной работе нефтей была проведена серия экспериментов по определению температуры вспышки.

Температура воспламенения определяет процесс устойчивого горения. Данные показатели необходимы для определения риска воспламенения нефтеразлива на водной поверхности.

В ходе экспериментов были определены показатели температуры вспышки и температуры воспламенения, как чистых веществ, так и различных по величине слоя нефтяных плёнок на водной поверхности.

### 3.1 Зависимость температуры вспышки нефти от толщины нефтяной плёнки при постоянном слое воды

Исследуется показатель температуры вспышки нефтяной плёнки, толщина которой изменяться в каждом последующем эксперименте в диапазоне от 1 мм до 4 мм. Нефтяная плёнка располагается на водяном слое постоянного объёма (60 мл) и постоянной высоты (30 мм). Результаты экспериментов представлены в таблице 3.1 и на рисунке 3.1.

Таблица 3.1 – Изменение температуры вспышки при различной толщине нефтяной плёнки

Наименование Вещества	Температура вспышки, °С при толщине нефтяной плёнки, мм			
	1	2	3	4
Нефть № 1	65	60	56	53
Нефть № 2	6	4	2	0
Нефть № 3	5	-7	-8	-10

Анализ данных, представленных в таблице 3.1 и на рис. 3.1 показывает, что с ростом слоя нефтяной плёнки температура вспышки уменьшается. Такая зависимость характерна для всех трёх сортов нефти. Это обосновано тем, что при увеличении слоя нефти увеличивается количество испаряемых лёгких

фракций (ряда  $C_5$ – $C_7$ ), т.к. их содержание в нефти небольшое, следовательно, при увеличении толщины слоя нефтяной плёнки достигается концентрация достаточная для вспышки.

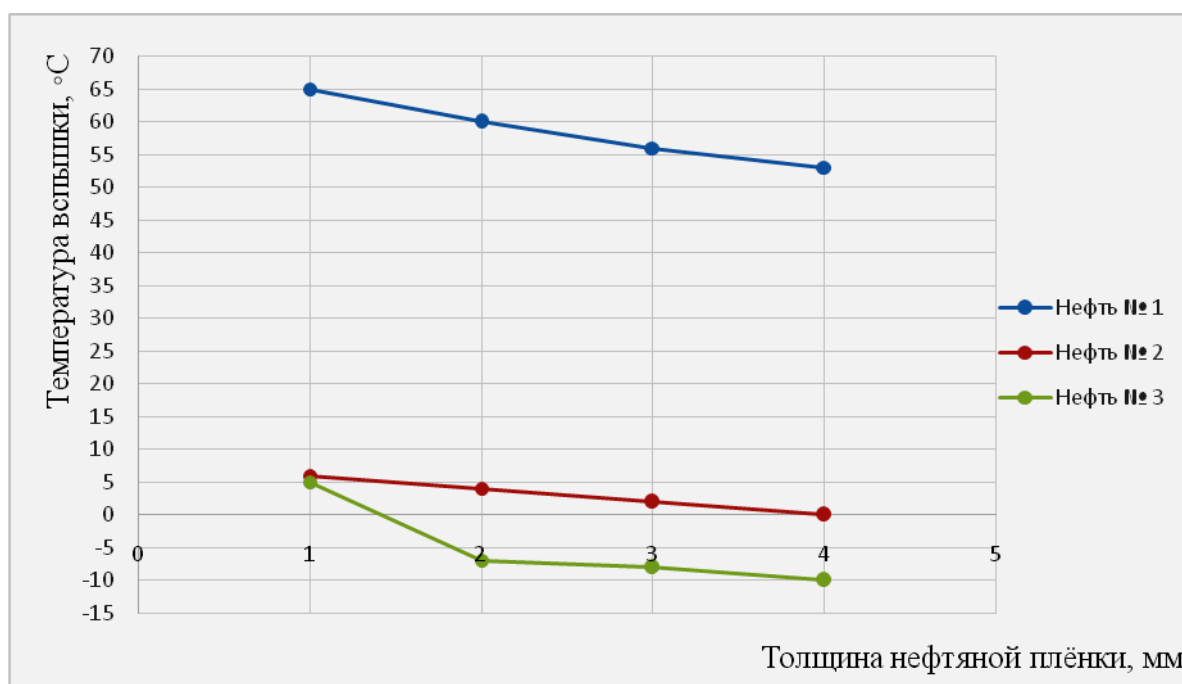


Рисунок 3.1 – Зависимость температуры вспышки от толщины нефтяной плёнки при постоянной высоте водяного слоя

Исходя из результатов эксперимента, можно сделать вывод, что толщина нефтяной плёнки влияет на величину пожарного риска. Таким образом, наиболее значимым с точки зрения пожарной опасности является начальный момент истечения нефтепродукта из резервуара (ёмкости, корпуса судна, трубопровода) на поверхность воды, так как в это время слой нефтяной плёнки будет максимальным и может достигать до нескольких сантиметров в толщину в зависимости от вязкости нефти. При таком слое температура вспышки будет приближаться к температуре вспышки чистой нефти, что вполне может быть достигнуто при определённых метеорологических условиях окружающей среды.



### 3.2 Зависимость температуры воспламенения нефти от толщины нефтяной плёнки при постоянном слое воды

Исследуется показатель температуры воспламенения нефтяной плёнки, толщина которой изменяться в каждом последующем эксперименте в диапазоне от 1 мм до 4 мм. Нефтяная плёнка располагается на водяном слое постоянного объёма (60 мл) и постоянной высоты (30 мм). Результаты экспериментов представлены в таблице 3.2 и на рисунке 3.2.

Таблица 3.2 – Изменение температуры воспламенения при различной толщине нефтяной плёнки

Наименование Вещества	Температура воспламенения, °С при толщине нефтяной плёнки, мм			
	1	2	3	4
Нефть № 1	>100	90	81	74
Нефть № 2	43	25	11	5
Нефть № 3	17	4	3	2

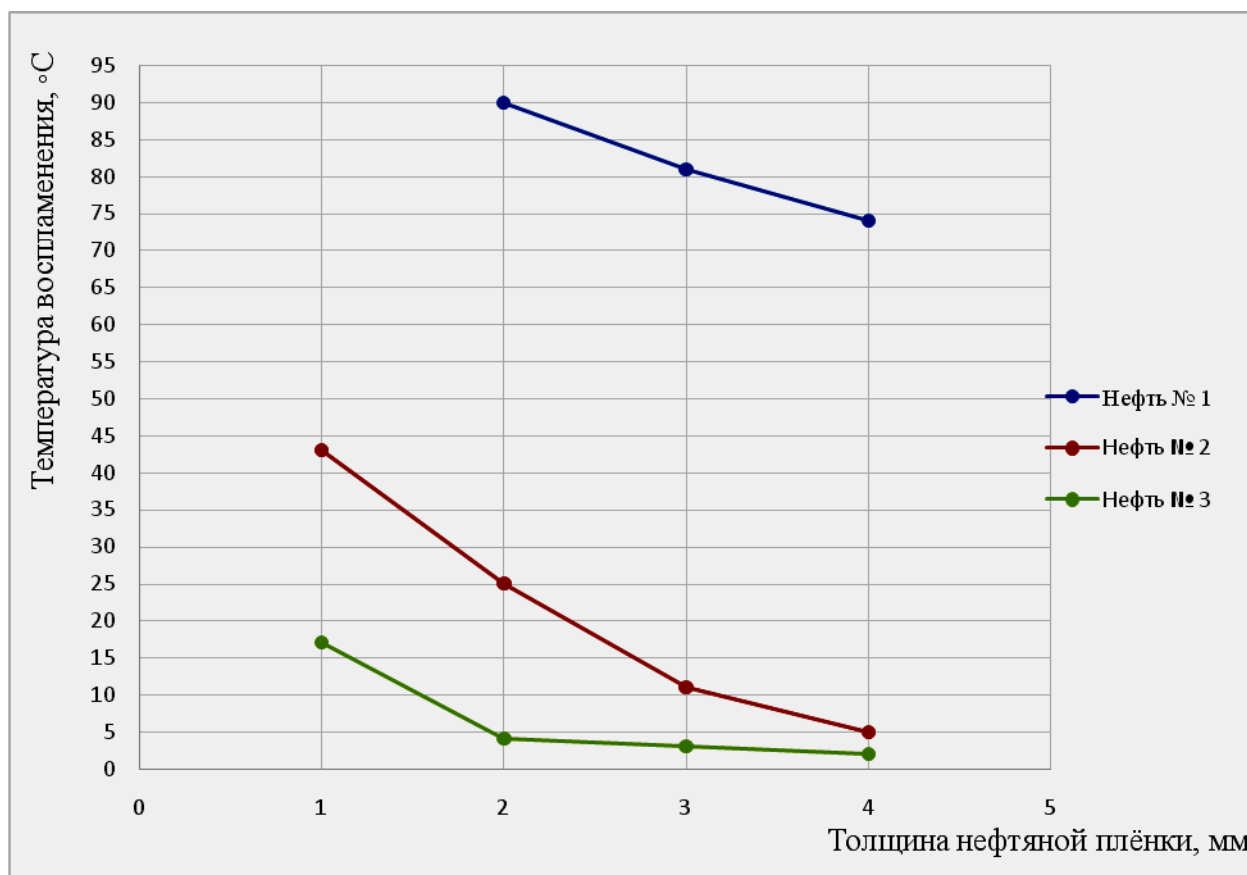


Рисунок 3.2 – Зависимость температуры воспламенения от толщины нефтяной плёнки при постоянной высоте водяного слоя

Характер изменения температуры воспламенения нефтяной плёнки аналогичен ранее описанному ходу изменения температуры вспышки. Разница заключается лишь в показателях температур, которые отличаются от выше представленных. Таким образом, сравнение разностей температуры вспышки и температуры воспламенения для различных нефтей приведено в таблице 3.3:

Таблица 3.3 – Разность температуры вспышки и температуры воспламенения при различной толщине нефтяной плёнки

Наименование вещества	Разность температуры вспышки и температуры воспламенения, °С при толщине нефтяной плёнки, мм			
	1	2	3	4
Нефть № 1	30	25	21	–
Нефть № 2	37	21	9	5
Нефть № 3	12	11	11	12

Для нефти № 1 и № 2 процесс изменения температур с ростом слоя нефтяной плёнки весьма схожий. В обоих случаях происходит постепенное уменьшение показателя разности с ростом толщины слоя нефтяной плёнки. Нефть № 3 ведёт себя достаточно стабильно. С увеличением толщины нефтяной плёнки условия достижения перехода от вспышки к горению становятся более вероятными и, начиная с 4 мм значения температуры вспышки и температуры воспламенения приближаются к значениям, измеренным для чистого вещества. Это обусловлено увеличивающимся количеством испаряющегося вещества.

### 3.3 Зависимость температуры вспышки нефти от толщины водяного столба при постоянном слое нефтяной плёнки

Исследуется показатель температуры вспышки нефтяной плёнки постоянной толщины (3 мм). Нефтяная плёнка располагается на водяном слое, который изменяется в каждом последующем эксперименте в диапазоне от 0 до 30 мм. Результаты экспериментов представлены в таблице 3.4 и на рисунке 3.3.

Сравнение результатов, представленных в таблице 3.4 и на рисунке 3.3 показывает, что в данном случае фактором, оказывающим значительное влияние на температуру вспышки постоянного объёма нефтяной плёнки на поверхности столба жидкости, играет толщина слоя воды. При увеличении слоя жидкости увеличивается и температура вспышки нефти, так как в этом случае имеет место такое явление как теплоотвод (компонент, проводящий и рассеивающий тепло от объекта). Тем не менее, при отрицательных температурах явление теплоотвода практически не влияет на температуру вспышки (Нефть № 3). Результаты экспериментов представлены в таблице 3.4 и на рисунке 3.3.

Таблица 3.4 – Изменение температуры вспышки при различной высоте водяного слоя

Наименование Вещества	Температура вспышки, °С при высоте водяного слоя, мм			
	0	10	20	30
Нефть № 1	40	41	50	56
Нефть № 2	-5	0	1	2
Нефть № 3	-10	-8	-8	-8

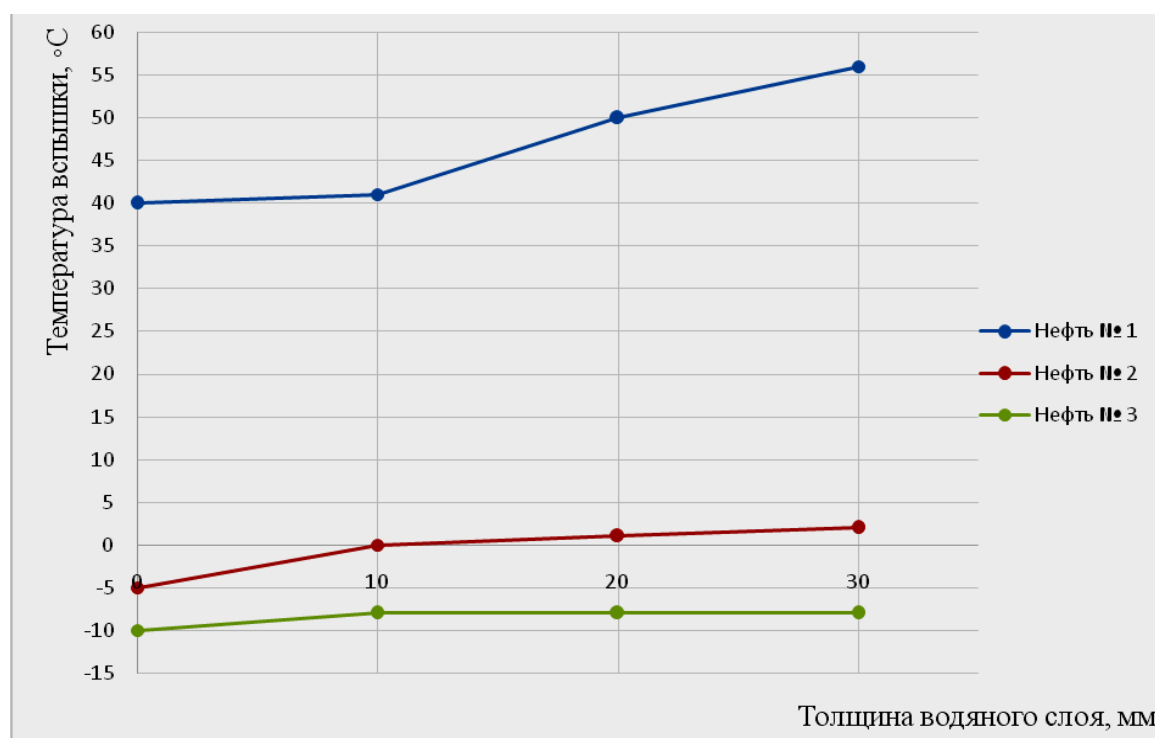


Рисунок 3.3 – Зависимость температуры вспышки от толщины водяного слоя при постоянной толщине нефтяной плёнки

Таким образом, можно сделать вывод, что наиболее опасным будет наличие нефтяной плёнки непосредственно у берега водоёма, так как слой воды там значительно ниже, чем вдали от него. Следовательно, теплоотвод будет минимален, что при наличии источника зажигания может повлиять на воспламенение нефтяной плёнки. Так же у берега выше вероятность появления источника зажигания, что в большей степени связано с деятельностью человека.

3.4 Зависимость температуры воспламенения нефти от толщины водяного столба при постоянном слое нефтяной плёнки

Исследуется показатель температуры воспламенения нефтяной плёнки постоянной толщины (3 мм). Нефтяная плёнка располагается на водяном слое, который изменяется в каждом последующем эксперименте в диапазоне от 0 до 30 мм. Результаты экспериментов представлены в таблице 3.5 и на рисунке 3.4.

Таблица 3.5 – Изменение температуры воспламенения при различной высоте водяного слоя

Наименование Вещества	Температура воспламенения, °С при высоте водяного слоя, мм			
	0	10	20	30
Нефть № 1	70	75	78	81
Нефть № 2	0	9	10	11
Нефть № 3	1	1	2	3

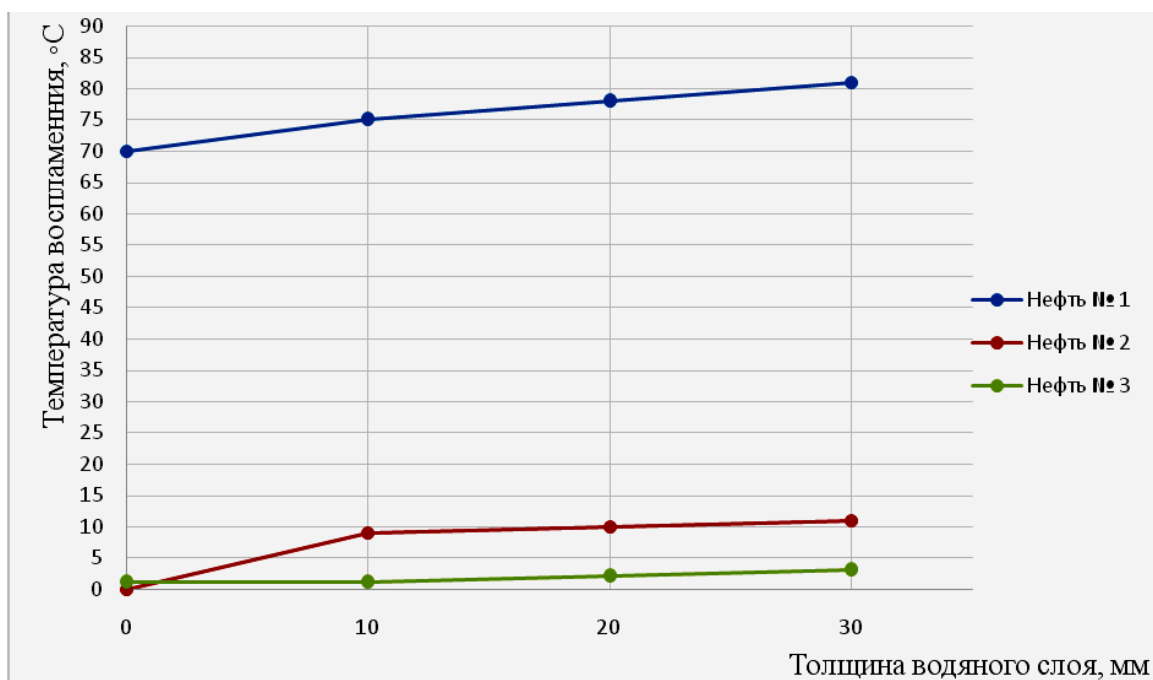


Рисунок 3.4 – Зависимость температуры воспламенения от толщины водяного слоя при постоянной толщине нефтяной плёнки

Характер изменения температуры воспламенения аналогичен ранее описанному ходу изменения температуры вспышки. Разница заключается лишь в показателях температур, которые отличаются от выше представленных. Таким образом, разность температуры вспышки и температуры воспламенения приведена в таблице 3.5:

Таблица 3.6 – Разность температуры вспышки и температуры воспламенения при изменении высоты водяного слоя

Наименование вещества	Разность температуры вспышки и температуры воспламенения, °С при высоте водяного слоя, мм			
	0	10	20	30
Нефть № 1	30	34	28	25
Нефть № 2	5	9	9	9
Нефть № 3	11	9	10	11

Анализируя таблицы разности температур вспышки и воспламенения можно предположить, почему разница между температурой вспышки и температуры воспламенения каждой из нефтей так сильно отличаются друг от друга. Это

может быть обосновано различными концентрациями лёгких, средних и тяжёлых углеводородных фракций в каждой из нефтей и их количественным соотношением.

Таким образом, для нефти № 1 температура вспышки равна 40 °С, следовательно, количество лёгких фракций небольшое по сравнению со средними и тяжёлыми фракциями.

В нефти № 2 количество лёгких фракций по сравнению с нефтью № 1 на порядок выше, о чём говорит показатель температуры вспышки равный – 5 °С.

Температура вспышки нефти № 3 равна – 10 °С. Количество лёгких фракций самое большое из представленных сортов нефтей.

### 3.5 Оценка пожарной опасности системы «нефтяная плёнка–эмульсия–вода»

#### 3.5.1 Зависимость температуры вспышки и температуры воспламенения от толщины нефтяной плёнки

Исследуются показатели температуры вспышки и температуры воспламенения нефтяной плёнки, толщина которой изменяется в каждом последующем эксперименте в диапазоне от 1 мм до 3 мм. Под нефтяной плёнкой располагается эмульсия (вода в масле) нефти № 2 постоянной толщины (3 мм), которая, в свою очередь располагается на водяном слое в 30 мм. Результаты экспериментов представлены в таблице 3.7 и на рисунке 3.5.

Таблица 3.7 – Изменение температуры вспышки и температуры воспламенения при различной толщине нефтяной плёнки

Толщина нефтяной плёнки, мм	1	2	3
Температура воспламенения, °С	41	22	7
Температура вспышки, °С	2	0	–1

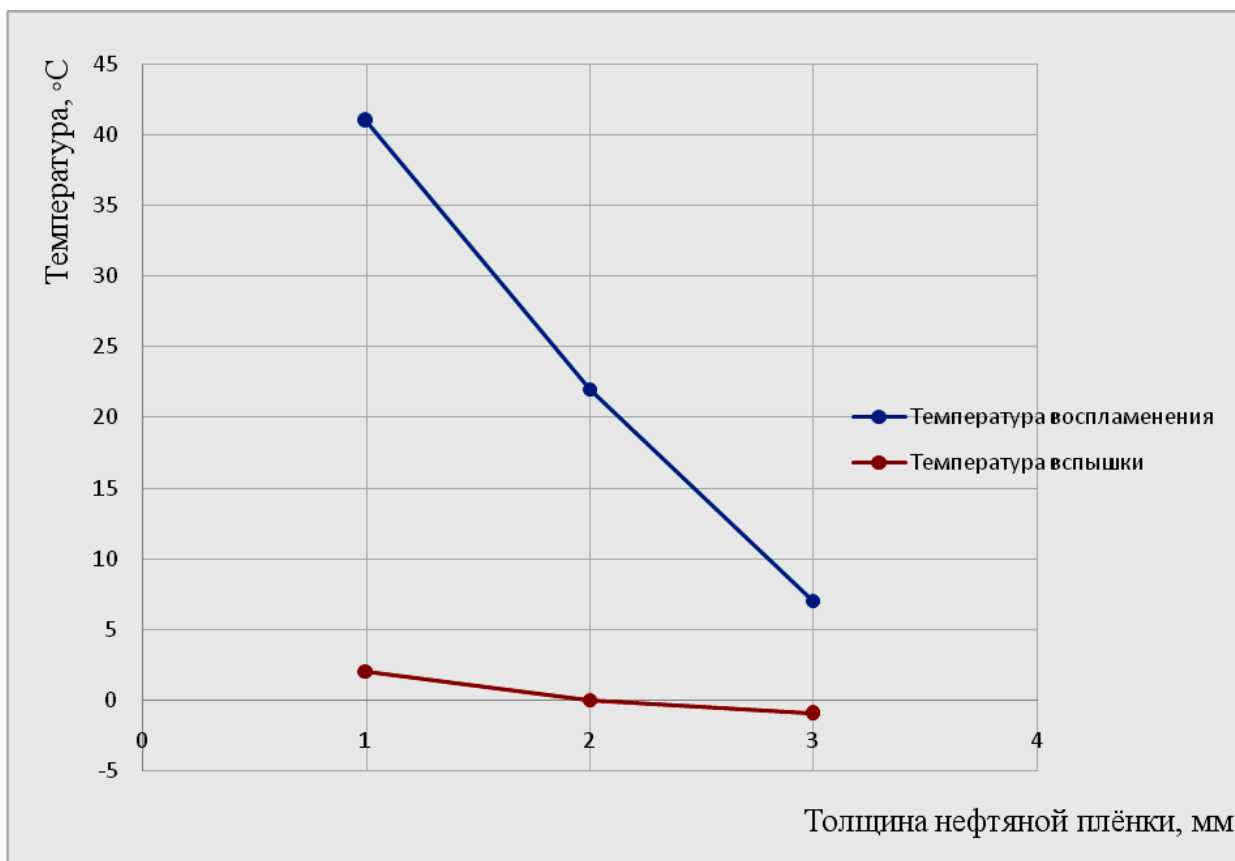


Рисунок 3.5 – Зависимость температуры от толщины нефтяной плёнки при постоянном слое эмульсии и постоянной высоте водяного слоя

Разность температуры вспышки и температуры воспламенения для исследуемых систем приведена в таблице 3.8:

Таблица 3.8 – Разность температуры вспышки и температуры воспламенения при различной толщине нефтяной плёнки

Разность температуры вспышки и температуры воспламенения, °C при толщине нефтяной плёнки, мм		
1	2	3
39	22	8

Своеобразная пауза между условиями вспышки и воспламенения, которая характеризует период испарения летучих паров горючего до минимальной концентрации, необходимой для воспламенения, т.е. нижнего концентрационного предела воспламенения.

### 3.5.2 Зависимость температуры вспышки и температуры воспламенения нефтяной плёнки от толщины эмульсии

Исследуются показатели температуры вспышки и температуры воспламенения нефтяной плёнки постоянной толщины (3 мм). Нефтяная плёнка располагается на поверхности эмульсии (вода в масле) нефти № 2, толщина которой изменяется в каждом последующем эксперименте. Данная система располагается на водяном слое в 30 мм. Результаты экспериментов представлены в таблице 3.9 и на рисунке 3.6.

Таблица 3.9 – Изменение температуры вспышки и температуры воспламенения при различной толщине эмульсии

Толщина эмульсии, мм	1	2	3
Температура воспламенения, °С	10	8	7
Температура вспышки, °С	-1	-1	-1

Разность температуры вспышки и температуры воспламенения для исследуемых систем приведена в таблице 3.10:

Таблица 3.10 – Разность температуры вспышки и температуры воспламенения при различной толщине эмульсии

Разность температуры вспышки и температуры воспламенения, °С при толщине эмульсии, мм		
1	2	3
11	9	8

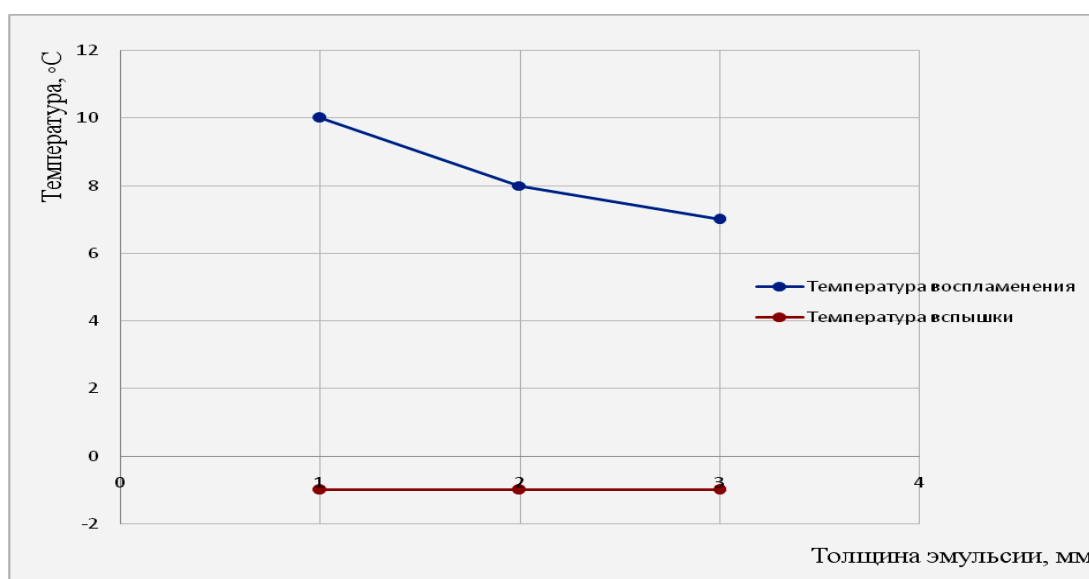




Рисунок 3.6 – Зависимость температуры от толщины эмульсии при постоянном слое нефтяной плёнки и постоянной высоте водяного слоя

Анализируя показатели температуры вспышки и температуры воспламенения нефти № 2, которая располагается на слое нефтяной эмульсии можно сделать вывод о том, что введение промежутка (слоя нефтяной эмульсии) между нефтяной плёнкой и водной поверхностью оказывает влияние на процесс теплоотвода – компонента, проводящего и рассеивающего тепло от объекта, и испарения воды, которая выполняет роль флегматизатора.

### 3.6 Определение группы горючести исследуемых систем

В соответствии с ГОСТ 12.1.044-89 ССБТ «Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения» были определены группы горючести для используемых в исследовании материалов. В таблице 3.11 сгруппированы показатели, на основании которых производилось отнесение образцов к определенной группе горючести.

Таблица 3.11 – Показатель «Группа горючести»

ГРУППА ГОРЮЧЕСТИ	Особо опасные ЛВЖ	ЛВЖ	ГЖ
Температура вспышки, °С	≤28	28 < t ≤ 61 (закрытый тигель)	> 61 (закрытый тигель)
		28 < t ≤ 66 (открытый тигель)	> 66 (открытый тигель)

Нефть № 1 – ЛВЖ. Температура вспышки равна 40 °С, что находится в диапазоне > 28...≤ 66.

Нефть № 2 – особо опасная ЛВЖ. Температура вспышки равна –5 °С, что соответствует нормативному показателю ≤ 28 °С.

Нефть № 3 – особо опасная ЛВЖ. Температура вспышки равна –10°С (нормативный показатель ≤ 28 °С).

Данная классификация актуальна только для чистых нефтей. Так как данные по классификации нефтяных плёнок в нормативных документах

отсутствуют, то их группа горючести определяется по аналогии с чистым веществом.

На основании экспериментальных данных, представленных в главе 3 настоящей работы и сопоставлении их с базовыми показателями, представленными в таблице 3.11, все исследуемые системы были проклассифицированы по группе горючести. Результаты представлены в таблице 3.12.

Весь диапазон измерений каждой из нефтей во всех случаях, не смотря на разницу значений температуры вспышки, принадлежит к конкретной группе горючести.

Таблица 3.12 – Показатель «Группа горючести»

Температура вспышки, °С			
Группа горючести	Особо опасные ЛВЖ	ЛВЖ	ГЖ
ГОСТ 12.1.044-89* ССБТ	≤ 28	> 28...≤ 66 (открытый тигель)	> 66 (открытый тигель)
Эксперимент (чистая нефть)	Н2 (- 5) Н3 (- 10)	Н1 (40)	–
Эксперимент (нефтяная плёнка при водяном слое 30 мм)	Н2 – 1 мм (6) Н2 – 2 мм (4) Н2 – 3 мм (2) Н2 – 4 мм (0)  Н3 – 1 мм (5) Н3 – 2 мм (-7) Н3 – 3 мм (-8) Н3 – 4 мм (-10)	Н1 – 1 мм (65) Н1 – 2 мм (60) Н1 – 3 мм (56) Н1 – 4 мм (53)	–
Эксперимент (слой воды при нефтяной плёнке 3 мм)	Н2 – 0 мм (-5) Н2 – 10 мм (0) Н2 – 20 мм (1) Н2 – 30 мм (2)  Н3 – 0 мм (-10) Н3 – 10 мм (-8) Н3 – 20 мм (-8) Н3 – 30 мм (-8)	Н1 – 0 мм (40) Н1 – 10 мм (41) Н1 – 20 мм (50) Н1 – 30 мм (56)	–

### 3.7 Оценка пожарной опасности исследуемых систем

По аналогии с методикой определения группы горючести нами была предложена методика качественной оценки пожарного риска чистых веществ и плёнок различной толщины в зависимости от времени года и соответствующей ему температуре окружающей среды (таблица 3.13).

Анализ результатов, представленных в таблице 3.13, позволяет заключить, что нефть № 1 во всех случаях имеет очень низкую вероятность воспламенения, а нефть № 2 и № 3 за исключением показателей для плёнок 1 и 2 мм нефти № 2 можно отнести к высокому уровню риска.

Таблица 3.13 – Показатели пожарного риска

Группа риска	5	4	3	2	1
Уровень риска	очень низкий	низкий	средний	высокий	очень высокий
Температура воспламенения, °С	50...> 90	30...< 50	20...< 30	0...< 20	< 0
Чистая нефть	H1 (70)			H2 (0) H3 (1)	
Нефтяная плёнка при водяном слое 30 мм	H1 – 1 мм (>100) H1 – 2 мм (90) H1 – 3 мм (81) H1 – 4 мм (74)	H2 – 1 мм (43)	H2 – 2 мм (25)	H2 – 3 мм (11) H2 – 4 мм (5) H3 – 1 мм (17) H3 – 2 мм (4) H3 – 3 мм (3) H3 – 4 мм (2)	
Слой воды при нефтяной плёнке 3 мм	H1 – 10 мм (75) H1 – 20 мм (78) H1 – 30 мм (81)			H2 – 10 мм (9) H2 – 20 мм (10) H2 – 30 мм (11)  H3 – 10 мм (1) H3 – 20 мм (2) H3 – 30 мм (3)	
Время года	–	Жаркое лето	Лето	Весна, осень	Все сезоны

Обобщая все представленные результаты экспериментов можно заключить, что различные виды как чистых нефтей, так и нефтяных плёнок на их основе, имеют весьма широкий спектр значений температур вспышки и воспламенения при различных условиях их определения, что обусловлено их фракционным

составом и эффектом теплоотведения. Тем самым уровни риска также будут отличаться.

## 4 МЕТОД СНИЖЕНИЯ ПОЖАРНОЙ ОПАСНОСТИ НЕФТЯНОЙ ПЛЁНКИ НА ВОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Снижение пожарной опасности нефтяной плёнки на водной поверхности осуществляется путём её ликвидации, т.е. предупреждения возможности воспламенения.

### 4.1 Способы ликвидации нефтеразлива

Существует достаточно большое количество методов ликвидации нефтеразлива на водной поверхности, но по своей эффективности одним из главных методов является механический сбор нефти, а именно – использование нефтесборных устройств (скиммеров).

По принципу действия нефтесборщики подразделяются:

- Олеофильные (рисунок 4.1).



Рисунок 4.1 – Олеофильный нефтесборщик

Олеофильный нефтесборщик осуществляет сбор нефтепродуктов за счёт адгезии нефтяной плёнки на вращающиеся элементы.

- Пороговые.

Тонкий поверхностный слой воды и нефтепродукта протекает через порог, после чего нефтепродукты откачиваются из ёмкости (рисунок 4.2).



Рисунок 4.2 – Пороговый нефтесборщик

- Вакуумные.



Рисунок 4.3 – Вакуумный нефтесборщик

Под воздействием вакуума происходит всасывание пленки нефти вместе с водой с помощью нефтесборного устройства (рисунок 4.3).

Однако все вышеперечисленные системы имеют определённые недостатки: низкая автономность, т.е. некоторые установки должны подключаться к источнику питания с помощью кабеля, также собранный нефтепродукт из сборного коллектора поступает во всасывающую магистраль, откуда насосом перекачивается в ёмкость для временного хранения нефтепродуктов из чего следует, что они не имеют в своём составе откачивающих насосов и требуют для работы береговых или буксируемых вакуумирующих средств и сборных ёмкостей, тем самым ограничивая удалённость их использования длинной всасывающей магистральной; смесь нефти с водой поступает в резервуар, где происходит процесс отстаивания. Затем осуществляется процедура отделения нефти от воды, т.е. сама установка не обеспечивает разделение фаз (нефть-вода), а данная процедура выполняется отдельно и занимает большое количество времени. Олеофильные нефтесборщики – невысокая степень очистки (остаточная плёнка).

Наш выбор пал именно на вакуумные системы, т.к. они имеют высокую степень очистки и нами был продуман принцип разделения воды и нефтепродукта посредством вакуумного сбора.

Нами был внесён ряд изменений, т.е. принципиально изменена конструкция вакуумной установки, тем самым устраняются недостатки, характерные для существующих аналогов (рисунок 4.4).

При опускании устройства на поверхность воды с помощью поплавков, наконечники всасывающих патрубков устанавливаются на уровне слоя нефтепродукта, плавающего на поверхности. При включении вакуумного насоса в первичной ёмкости образуется вакуум, который способствует тому, что в первичную ёмкость корпуса через всасывающие патрубки с поверхности воды поступает эмульсия воды с нефтепродуктом. Из первичной ёмкости за счёт открытого крана 5 и атмосферного шлюза, выравнивающего давление,

эмульсия стекает в промежуточную ёмкость. После того как промежуточная ёмкость наполняется атмосферный шлюз переводится в положение, соединяющее промежуточную ёмкость с атмосферой. Далее закрывается кран 5 и открывается кран 6, после чего происходит слив нефтепродукта с водой в кювету, сообщающуюся с водоёмом. Вода снова попадает в водоём, а нефтепродукт всплывает на поверхность воды внутри кюветы. Процесс сбора эмульсии продолжается в первичную ёмкость. После того как закончился слив эмульсии в кювету цикл повторяется вновь.

#### 4.2 Конструкция и принцип работы разработанного устройства

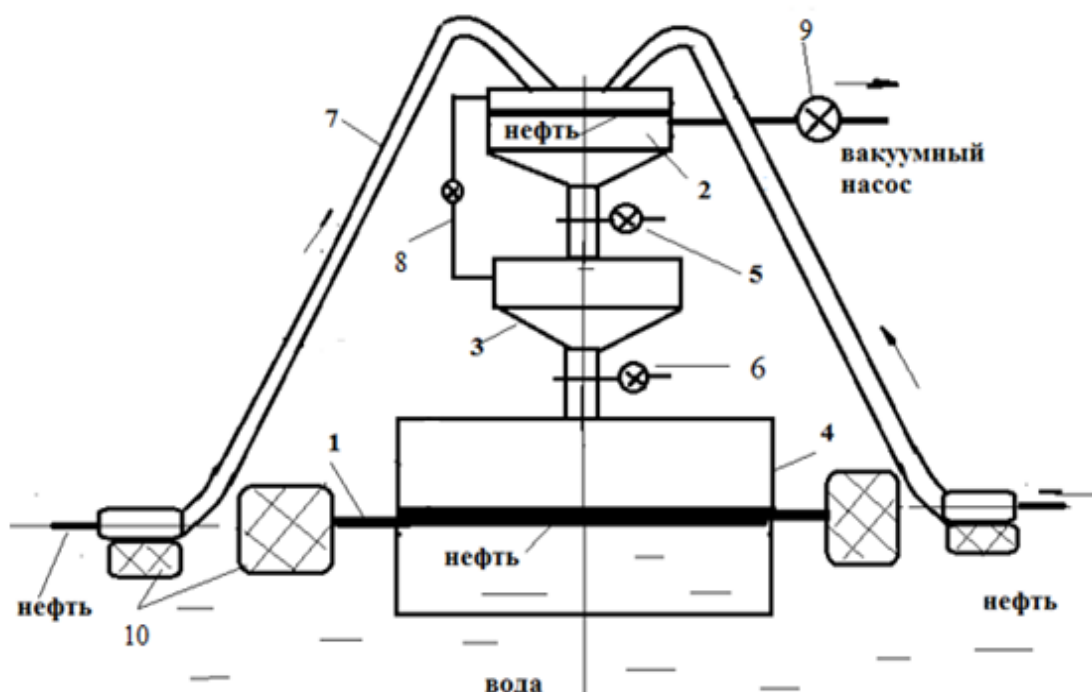


Рисунок 4.4 – Схема, разработанного нефтесборщика

1 – рама; 2 – первичная ёмкость; 3 – промежуточная ёмкость; 4 – кювета, сообщающаяся с водой; 5 – шаровый кран первичной ёмкости; 6 – шаровый кран промежуточной ёмкости; 7 – всасывающие патрубки; 8 – атмосферный шлюз; 9 – вакуумный насос; 10 – поплавки

На основании этого принципа была изготовлена действующая модель вакуумного нефтесборщика, фотография которой представлена на рисунке 4.5.



На данном этапе решена проблема отделения нефтепродуктов от воды. За счёт особенности конструкции сборных ёмкостей разделение фаз (нефть-вода) осуществляется естественным путём (разность плотностей).

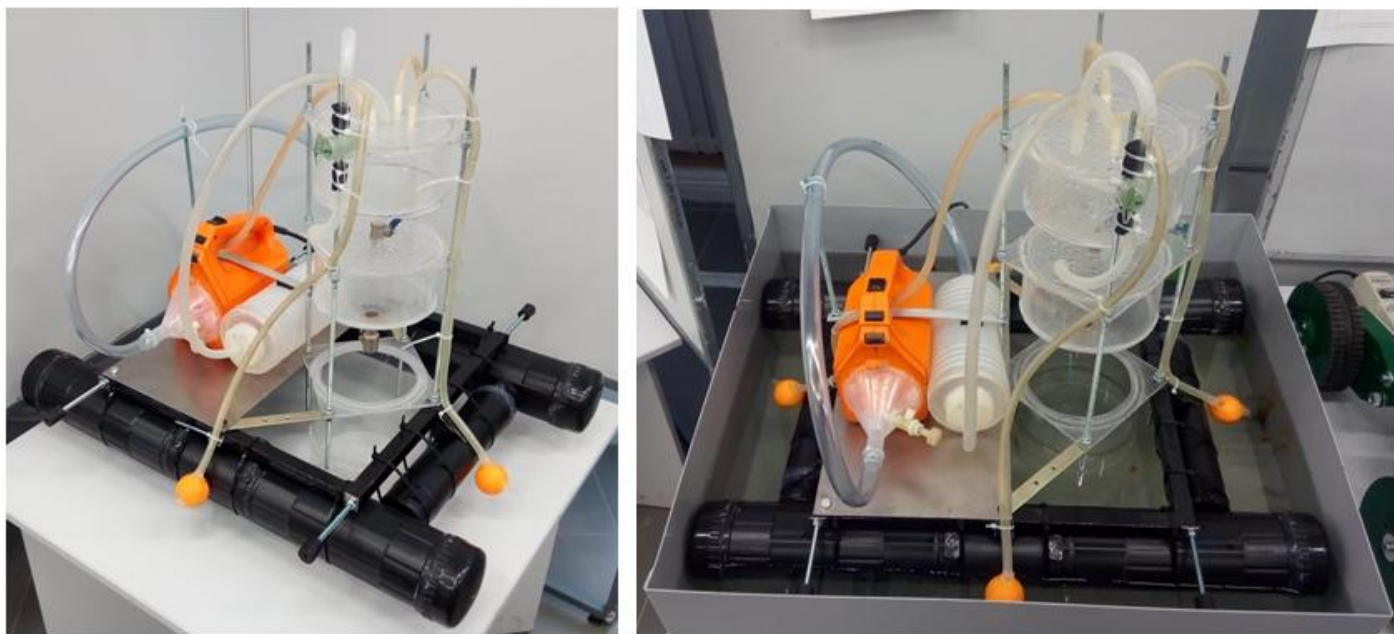


Рисунок 4.5 – Модель нефтесборного устройства

По данной схеме и принципу работы была собрана действующая модель установки.

В дальнейшем возможно решение проблема автономности. Посредством установки элемента питания двигателя на корпус установки; автоматизации процесса поворота кранов и переключения атмосферного шлюза (установки датчиков уровня); обеспечение сборщика системой радиуправления (перемещения по поверхности дистанционно). Сменная сборная ёмкость, что позволяет не подключаться к системе откачки.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обобщая результаты проведенных исследований и экспериментов можно сделать следующие выводы:

1) наиболее значимым с точки зрения пожарной опасности является начальный момент истечения нефтепродукта из резервуара, корпуса судна или трубопровода на поверхность воды, так как в это время слой нефтяной плёнки будет максимальным и может достигать до нескольких сантиметров в толщину. При таком слое температура воспламенения будет приближаться к температуре воспламенения чистой нефти, что вполне может быть достигнуто при определённых метеорологических условиях окружающей среды;

2) наиболее опасным будет наличие нефтяной плёнки непосредственно у берега водоёма, так как слой воды там значительно ниже, чем вдали от него. Следовательно, теплоотвод будет минимален, что при наличии источника зажигания может повлиять на воспламенение нефтяной плёнки. Так же у берега выше вероятность появления источника зажигания, что в большей степени связано с деятельностью человека;

3) анализируя показатели температуры вспышки и температуры воспламенения нефти № 2, которая располагается на слое нефтяной эмульсии можно сделать вывод о том, что введение промежутка (слоя нефтяной эмульсии) между нефтяной плёнкой и водной поверхностью оказывает влияние на процесс теплоотвода и испарения воды, которая выполняет роль флегматизатора;

4) разработанная схема сбора нефтепродуктов обеспечивает достаточно высокую степень очистки, тем самым пожарная опасность нефтяной плёнки снижается до минимума.

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ

1) Овчинников, Г.В. Усовершенствование конструкции аппарата электрофлотационной очистки, предназначенного для удаления нефтяных эмульсий / Г.В. Овчинников, С.А. Шкерин, А.И. Солдатов // Материалы докладов XX аспирантско-магистерского семинара, посвященного «Дню энергетика». – Казань: Изд-во Казан. гос. энерг. ун-т, 2016. – С. 325.

2) Овчинников, Г.В. Экологические и пожарно-технические проблемы, возникающие при использовании нефтепродуктов, сельскохозяйственными предприятиями / Г.В. Овчинников, С.А. Шкерин, А.И. Солдатов // Материалы LV Международной научно-практической конференции «Достижения науки – агропромышленному производству». – Челябинск: Изд-во ЧГАА, 2016. – С. 207–212.

3) Овчинников, Г.В. Экспериментальное исследование оценки пожарной опасности нефтяных эмульсий / Г.В. Овчинников, С.А. Шкерин, Ю.С. Колоскова, Е.В. Селивёрстова, А.А. Чувашов, А.И. Солдатов, И.П. Палатинская // Материалы докладов XXII Всероссийской студенческой научно-практической конференции с международным участием «Проблемы экологической и промышленной безопасности современного мира». – Иркутск: Изд-во ИРНТУ, 2017. – С. 311–313.

4) Овчинников, Г.В. Усовершенствование конструкции аппарата электрофлотационной очистки, предназначенного для удаления нефтяных эмульсий / Г.В. Овчинников, С.А. Шкерин, А.И. Солдатов // Материалы международной научно-практической конференции «Сервис технических систем – агропромышленному комплексу России». – Челябинск: Издательско-полиграфический центр ФГБОУ ВО Южно-Уральский ГАУ, 2017. – С. 212–217.

5) Овчинников, Г.В. Исследование работы и модернизация установок, используемых для удаления нефтепродуктов с поверхности водных акваторий

при их разливе / Г.В. Овчинников, С.А. Шкерин, А.И. Солдатов, Е.А. Максимов, В.И. Васильев // Производственно-технический и научно-практический журнал «Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение». – 2016. – Вып. 2. – №9(105). – С. 24–30.

6) Овчинников, Г.В. Характеристика основных проблем, возникающих при разливе нефтепродуктов на поверхности воды / Г.В. Овчинников, С.А. Шкерин, А.И. Солдатов // Материалы XI международной научно-практической конференции «Безопасность жизнедеятельности предприятий в промышленно развитых районах». – Кемерово: Изд-во КузГТУ, 2015. – С. 10–14.

7) Овчинников, Г.В. Модернизация конструкции вакуумного сборщика нефтепродуктов с поверхности воды / Г.В. Овчинников, С.А. Шкерин, А.И. Солдатов // Материалы 3-й научной выставки-конференции научно-технических и творческих работ студентов. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2016. – С. 136–139.

8) Овчинников, Г.В. Усовершенствование конструкции аппарата электрофлотационной очистки, предназначенного для удаления нефтяных эмульсий / Г.В. Овчинников, С.А. Шкерин, А.И. Солдатов // Материалы 3-й научной выставки-конференции научно-технических и творческих работ студентов. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2016. – С. 140–144.

9) Овчинников, Г.В. Модернизация конструкции вакуумного сборщика нефтепродуктов с поверхности воды / Г.В. Овчинников, С.А. Шкерин, А.И. Солдатов // Материалы международной научно-практической конференции НИЦ «Поволжская научная корпорация». – Самара: Изд-во ООО «Офорт», 2016. – С. 322–325.

10) Овчинников, Г.В. Усовершенствование конструкции аппарата электрофлотационной очистки, предназначенного для удаления нефтяных эмульсий / Г.В. Овчинников, С.А. Шкерин, А.И. Солдатов // Материалы

международной научно-практической конференции НИЦ «Поволжская научная корпорация». – Самара: Изд-во ООО «Офорт», 2016. – С. 339–344.

11) Овчинников, Г.В. Новые устройства для очистки нефтесодержащих сточных вод / Г.В. Овчинников, С.А. Шкерин, А.И. Солдатов, Е.А. Максимов, В.И. Васильев // Ежемесячный международный научно-технический и производственный журнал «Химическое и нефтегазовое машиностроение». – 2017. – Вып. 1. - №5. – С. 38.

12) Овчинников, Г.В. Пожарная опасность нефтяной плёнки на поверхности воды / Г.В. Овчинников, С.А. Шкерин, Ю.С. Колоскова, Е.В. Селивёрстова, А.А. Чувашов, А.И. Солатов, И.П. Палатинская // Материалы IV Всероссийской студенческой конференции с международным участием «Безопасность жизнедеятельности глазами молодёжи». – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2017. – С. 244–248.

13) Овчинников, Г.В. Пожарная опасность нефтяных эмульсий / Г.В. Овчинников, С.А. Шкерин, Ю.С. Колоскова, Е.В. Селивёрстова, А.А. Чувашов, А.И. Солатов, И.П. Палатинская // Материалы IV Всероссийской студенческой конференции с международным участием «Безопасность жизнедеятельности глазами молодёжи». – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2017. – С. 264–270.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Постановление Правительства РФ от 7.07.2011 г. № 555 «О федеральной целевой программе» Снижение рисков и смягчение последствий чрезвычайных ситуаций природного и техногенного характера в Российской Федерации до 2015 года" // Гарант. Информационно-правовой портал: <http://www.garant.ru/products/ipo/prime/doc/2075057/>.

2. ГОСТ Р 22.0.02-94. Безопасность в чрезвычайных ситуациях. Термины и определения основных понятий. – М.: Изд-во стандартов, 2000. – 30 с.

3. ГОСТ 12.1.044-89. ССБТ. Пожаровзрывобезопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения. – М.: Изд-во стандартов, 1990. – 143 с.

4. Патент РФ № 2168466. Способ очистки сточных вод от нефтепродуктов // Иванов В.Г. и другие; подача заявки: 2006-12-20; публикация патента: 10.09.2008 – 3 с.

5. Антонов, И.Н. Анализ риска и проблем безопасности. В 4-х ч. // Безопасность гражданского и оборонного комплексов и управление рисками: науч. рук. К.В. Фролов. М.: МГФ «Знание», 2006. - Ч.2. 752с.

5. Боровский, Б.В. К проблемам локализации и ликвидации нефтяных загрязнений на объектах Минобороны РФ / Л.В. Боровский, С.И. Бухарин // Геоэкология. – 1997. № 5. С. 75-83.

6. Волков, О.М. Пожарная безопасность на предприятиях транспорта и хранения нефти и нефтепродуктов / О.М. Волков, Г.А. Проскуряков. – Москва: Недра, 1981. – 256 с.

7. Двадненко, М.В. Адсорбционная очистка сточных вод / Н.М. Привалова, И.Ю. Кудяева, А.Г. Степура // Современные наукоемкие технологии. – 2010. – №10. – С.214-215.

8. Двадненко, М.В. Использование сорбционной технологии для очистки нефтесодержащих сточных вод / Привалова Н.М., Лявина Е.Б., Процай А.А., Динченко Ю.В. // Фундаментальные исследования. – 2009. – № S5. – С.45-46.

10. Коршак, А.А. Запасы, добыча и транспортировка нефти в странах СНГ / А.А. Коршак.– Уфа: ДизайнПолиграфСервис, 2007.– 188 с.
11. Маценко, С.В. Ликвидация разливов нефти и нефтепродуктов на море и внутренних акваториях. Расчет достаточности сил и средств: методические рекомендации / С.В. Маценко, Г.Г. Волков, Т.А. Волкова.– Новороссийск: МГА им. адм. Ф.Ф. Ушакова, 2009.– 78 с.
12. Мир нефти. НК Роснефть: <http://mirnefti.ru/index.php?id=108>.
13. Петер Х. Алберс Разливы нефти и живые организмы. // Экологическая вахта Сахалина. Режим доступа: <http://www.sakhalin.environment.ru/search.html>.
14. Попов, А.А. Природоохранная деятельность в топливно-энергетическом комплексе // ВИНТИ. Проблемы окружающей среды и природных ресурсов. - 2003. -№3. -С.91-95.
15. Повестка дня на XXI век. Раздел 11.гл.17 п.20 // ООН. Конвенции и соглашения: [http://www.un.org/ru/documents/decl\\_conv/conventions/agenda21\\_ch17b.shtml](http://www.un.org/ru/documents/decl_conv/conventions/agenda21_ch17b.shtml).
16. Привалова, Н.М. Магнитожидкостная очистка промышленных нефтезагрязненных сточных вод / М.В. Двадненко, С.Г. Марочкина, Е.В. Лявина // Успехи современного естествознания. – 2009. – №7. – С.151-152.
17. Википедия. Разлив нефти: [https://ru.wikipedia.org/wiki/Разлив\\_нефти](https://ru.wikipedia.org/wiki/Разлив_нефти).
18. Тарасенков, Н. В. Глубокая очистка сточных вод от органических загрязнителей флотационно-кавитационным методом: дис. канд. техн. наук – Санкт – Петербург, 2006. – 158 с.
19. Википедия. Фракционный состав нефти: [https://ru.wikipedia.org/wiki/Фракционный\\_состав\\_нефти](https://ru.wikipedia.org/wiki/Фракционный_состав_нефти).
20. Шведчиков, Г.В. Новая технология борьбы с нефтяными загрязнениями на основе гидрофобных и олеофильных сорбентов // Общество. Среда. Развитие – 2010.– №3.– С. 225 – 228.
21. Швецов, В.Н. Биосорберы – перспективные сооружения для глубокой очистки природных и сточных вод / В.Н. Швецов, К.М. Морозова // Водоснабжение и санитарная техника. – 1994. – № 1. – С. 8–11.

22. Энергетическая стратегия России на период до 2030 года. ФГАУ "СК ТЭК" Минэнерго России: <http://minenergo.gov.ru>.

23. About Marine Spills. International Tanker Owners Pollution Federation Limited: <http://www.itopf.com/marine%2Dspills/>.

24. Berridge, S.A.. The properties of persistent oil at sea. Scientific aspects of pollution of the sea by oil / Dean R.A., Fallows R.G., Fish A. // Institute of Petroleum, London. – 1968 – P. 2–11.

25. Dennis, J.V. Oil pollution survey of the United States Atlantic coast // American Petroleum Institute, Washington. – 1959 – P. 35–39.

26. Stehr, E. Über Ölverschmutzung durch Tankerunfälle auf hoher See // «Gas Wasserfach», Berlin – 1967 – P. 78–84.