

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 водонефтяной эмульсии и способы её удаления

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА
К МАГИСТЕРСКОЙ ДИССЕРТАЦИИ
ЮУрГУ – 20.04.0.2017.375 ПЗ МД

Научный руководитель, доцент

_____/А.И. Солдатов /
« ____ » _____ 2017 г.

Автор диссертации

студент группы П–267

_____/С.А. Шкерин /
« ____ » _____ 2017 г.

Нормоконтролер, доцент

_____/А.В. Кудряшов /

« ____ » _____ 2017 г.

Челябинск 2017

РЕФЕРАТ

Шкерин С.А. – Челябинск:
ЮУрГУ, П–267, 2017. – 96 с.,
24 ил., 10 табл., библиограф.
список – 31 наим.

В ходе работы был исследован процесс образования нефтяной эмульсии, основные физико-химические свойства эмульсий, методы приготовления нефтяных эмульсий в лабораторных условиях, а также различные факторы, влияющие на образование нефтяных эмульсий.

Проведен анализ методов очистки сточных вод от нефтяных эмульсий и аппаратов по удалению нефтяных эмульсий из сточных вод.

Изучены основные пожароопасные свойства нефтяных эмульсий и экспериментальные методы определения пожароопасных показателей: температуры вспышки, температуры воспламенения, группы горючести.

Изучен принцип действия установки по определению пожароопасных показателей нефтяных эмульсий.

Проведены эксперименты по определению пожароопасных показателей нефтяных эмульсий, так же была предложена методика по определению качественных показателей пожарного риска нефтяных эмульсий. Предложен метод очистки сточных вод от нефтяных эмульсий.

SENOPSIS

Shkerin S.A. – Chelyabinsk:
SUSU, P-267, 2017. – 93 p.,
24 il., 10 tabl., Bibliografy – 31.

During the work were investigated the process of formation of petroleum emulsions, basic physico-chemical properties of emulsions, methods of preparation of oil emulsions in the laboratory, as well as various factors affecting the formation of oil emulsions.

The analysis of methods of purification of waste water from oil emulsions and apparatus for removal of oil emulsions from wastewater.

The basic fire properties of oil emulsions and experimental methods for determining the fire hazard indicators flash point, ignition temperature, Flammability group.

Studied the principle of operation is, by definition, flammable characteristics of petroleum emulsions.

The experiments on determination of fire parameters of petroleum emulsions, also proposed the method to determine the qualitative indicators of fire risk in oil emulsions. The proposed method of cleaning waste water from oil emulsions.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	9
1 АНАЛИЗ СОСТОЯНИЯ ВОПРОСА.....	12
1.1 Образования нефтяных эмульсий	13
1.2 Классификация нефтяных эмульсий.....	16
1.2.1 Особенности нефтяных эмульсий.....	17
1.3. Основные физико-химические свойства нефтяных эмульсий.....	18
1.3.1 Дисперсность нефтяных эмульсий.....	18
1.3.2 Вязкость и плотность нефтяных эмульсий	20
1.3.3 Электрические свойства нефтяных эмульсий.....	22
1.3.4 Устойчивость нефтяных эмульсий.....	25
1.4 Методы приготовления нефтяных эмульсий	29
1.4.1 Конденсационный метод получения нефтяных эмульсий	29
1.4.2 Дисперсионный метод получения нефтяных эмульсий	30
1.5 Влияние эмульгаторов на процесс образования нефтяных эмульсий.....	33
1.5.1 Способ введения эмульгатора	34
1.6 Влияние времени перемешивания на процесс образования нефтяных эмульсий.....	35
1.7 Влияние температуры на процесс эмульгирования	36
1.8. Горение эмульгированных нефтепродуктов.....	36
1.9 Применение эмульсий нефтепродуктов в качестве топлива в промышленности.....	39
1.9.1 Применение эмульсий нефтепродуктов в котельных агрегатах тепловых электростанций.....	40
1.9.2 Применение эмульсий нефтепродуктов в плавильных и нагревательных печах	41
1.10 Пожаровзрывоопасность нефтяных эмульсий.....	45
1.10.1 Группа горючести	46
1.10.2 Температура вспышки.....	47
1.10.3 Температура воспламенения.....	47

1.11	Методы экспериментального определения температуры вспышки и воспламенения жидкостей в открытом тигле	47
1.11.1	Методы экспериментального определения температуры вспышки жидкостей в открытом тигле	48
1.11.2	Метод экспериментального определения температуры воспламенения жидкостей в открытом тигле	51
2	ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	53
2.1	Объект и предмет исследования.....	53
2.2	Характеристика используемых веществ.....	54
2.3	Характеристика основных нефтяных фракций.....	55
2.4	Подготовка к проведению экспериментов	56
2.4.1	Подбор наиболее эффективного эмульгатора.....	56
2.4.2	Приготовление охлаждающей смеси	59
2.5	Определение показателей пожароопасности нефтяных эмульсий в зависимости от параметров разлива.....	61
2.5.1	Определение показателей пожароопасности нефтяных эмульсий в монослойной системе.	62
2.5.2	Определение показателей пожароопасности нефтяных эмульсий в двухслойной системе с постоянной толщиной слоя воды и меняющейся толщиной слоя эмульсии.....	65
2.5.3	Определение показателей пожароопасности нефтяных эмульсий в двухслойной системе с меняющейся толщиной слоя воды и постоянной толщиной слоя эмульсии.....	67
3	ОЦЕНКА ПОЖАРНОЙ ОПАСНОСТИ НЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ	69
3.1	Результаты исследований монослойной системы	69
3.1.1	Зависимость между пожарной опасностью и типами нефтяных эмульсий.....	69
3.2	Результаты исследования двухслойной системы с постоянной толщиной слоя воды и меняющейся толщиной слоя нефтяной эмульсии.....	70
3.2.1	Зависимость температуры вспышки от толщины слоя нефтяной эмульсии.....	70

3.2.2	Зависимость температуры воспламенения от толщины слоя нефтяной эмульсии.....	71
3.3	Результаты исследования двухслойной системы с постоянной толщиной слоя нефтяной эмульсии и меняющейся толщиной слоя воды.....	73
3.3.1	Зависимость температуры вспышки от толщины слоя воды.....	73
3.3.2	Зависимость температуры воспламенения от толщины слоя воды.....	75
3.4	Определение группы горючести нефтяной эмульсии.....	76
3.5	Оценка пожарной опасности.....	77
4	СНИЖЕНИЕ ПОЖАРНОЙ ОПАСНОСТИ ВОДОЁМОВ ПУТЁМ ЛИКВИДАЦИИ НЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ	80
4.1	Механические методы очистки сточных вод от растворённых нефтепродуктов	80
4.2	Физико-химические методы очистки сточных вод от растворённых нефтепродуктов	81
4.3	Биологические методы очистки сточных вод от растворённых нефтепродуктов	81
4.4	Электрохимические методы очистки сточных вод от растворённых нефтепродуктов	82
4.5	Аппараты электрофлотационной очистки сточных вод от нефтяных эмульсий.....	82
4.5.1	Аппарат электрофлотационной очистки сточных вод от растворённых нефтепродуктов с усовершенствованной конструкцией подъёмного механизма	84
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	88
	ПУБЛИКАЦИИ ПО МАТЕРИАЛАМ ДИССЕРТАЦИИ.....	91
	БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	94

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы: Защита водных объектов от нефтепродуктов в настоящее время продолжает оставаться одной из наиболее важных задач. Любое производство связано с образованием огромного количества сточных вод, а с увеличением производственных мощностей предприятия объём сточных вод постоянно увеличивается. В процессе эксплуатации всегда возникают утечки и аварии, нефтепродукты неизбежно попадают в сточные воды, а при недостаточной степени очистки вскоре и в водоём.

За последние годы в области охраны водных ресурсов достигнуты некоторые успехи, путём осуществления технологических и санитарно-технических мероприятий, которые направлены на снижение использование природной воды и максимального использования воды в системах оборотного водоснабжения.

По данным федеральной службы государственной статистики, можно сделать вывод, что в настоящее время происходит сокращение использования природной воды, а также сброса загрязнённых сточных вод.

Однако в ряде мест загрязнение водоёмов ещё велико, что связано со сбросом большого количества недостаточно очищенных сточных вод, вследствие медленного внедрения на предприятиях технологических мероприятий по сокращению водопотребления и водоотведения, необеспеченностью некоторых предприятий необходимым количеством очистных сооружений для очистки сточных вод, недостатками в эксплуатации существующих очистных сооружений.

Состав сточных вод разнообразен, но одними из наиболее опасных компонентов сточных вод являются растворённые в них нефтепродукты.

Вследствие попадания нефтепродуктов в водоём можно выделить два вида основных проблем: проблемы связанные с пожарной опасностью, а также экологические проблемы.

В настоящий момент существует большое количество работ, связанных с экологической опасностью нефтепродуктов, тогда как исследований по определению свойств и показатели пожароопасности нефтяных эмульсий на поверхности воды отсутствуют. Недостаток исследований в этой области приводит к тому, что зачастую нефтяные эмульсии не рассматривают, как горючие жидкости, а это порой приводит к катастрофическим последствиям.

Цель работы: определение показателей пожарной опасности нефтяных эмульсий и усовершенствование аппарата по их удалению.

Реализация цели требует постановки и решения следующих основных задач исследования:

- исследование влияния типа нефтяной эмульсии на пожароопасные свойства;
- определение температуры вспышки и воспламенения нефтяной эмульсии при изменении её толщины, лежащей на поверхности воды с постоянной толщиной слоя;
- определение температуры вспышки и воспламенения нефтяной эмульсии при постоянной толщине слоя эмульсии и изменяющейся толщине слоя воды;
- анализ методов очистки сточных вод от нефтяных эмульсий;
- усовершенствование аппарата по очистке сточных вод от нефтяных эмульсий.

Объект исследования: нефтяные эмульсии двух типов, приготовленные на основании трёх видов нефти.

Предмет исследования: пожароопасные показатели нефтяные эмульсии двух типов, приготовленные на основании трёх видов нефти.

Научная новизна: состоит в определении показателей пожарной опасности нефтяных эмульсий, разработке методики по определению качественных показателей пожарного риска нефтяных эмульсий и усовершенствовании конструкции аппарата по удалению нефтяных эмульсий из сточных вод.

Апробация результатов исследования: результаты работы представлены на XI международная научно-практической конференции «Безопасность жизнедеятельности предприятий в промышленно развитых регионах», КГТУ г. Кемерово (ноябрь 2015 г.); XX аспирантско-магистерском семинаре, посвященному «Дню энергетика», КГЭУ г. Казань (декабрь 2016 г.); IV всероссийской студенческой конференции (с международным участием) «Безопасность жизнедеятельности глазами молодежи», ЮУрГУ г. Челябинск (апрель 2016 г.); LV международной научно-практической конференции "Достижения науки агропромышленному производству», ЧГАА г. Челябинск (февраль 2016 г.); конкурсе научно-технического творчества исследовательских работ молодых учёных, аспирантов и студентов образовательных организаций высшего образования, ЮУрГУ г. Челябинск (февраль 2017 г.); выставке научно-технического творчества, ЮУрГУ г. Челябинск (март 2017 г.); международной научно-практической конференции «Сервис технических систем – агропромышленному комплексу России», ЮУрГАУ г. Челябинск (февраль 2017 г.)

Публикации: по результатам диссертации опубликованы 16 статей, включая 12 статей в рецензируемых научных журналах из перечня РИНЦ, 1 статья в рецензируемых научных журналах из перечня ВАК и 1 статья в рецензируемых научных журналах из перечня Scopus.

Структура: Диссертация состоит из введения, 4 глав, списка публикаций по материалам исследования, библиографического списка.

Объём диссертации: содержит 96 страницы машинописного текста, 10 таблиц, 24 рисунков. Библиографический список включает 31 источник.

1 АНАЛИЗ СОСТОЯНИЯ ВОПРОСА

В современном мире проблемы загрязнения природных вод сточными водами предприятий пищевой, химической, нефтеперерабатывающей, нефтедобывающей, металлургической промышленности остаётся одной из важнейших проблем современности.

Нефтяная отрасль продолжает оставаться одной из главных для мировой экономики, именно поэтому добыча нефти и нефтепродуктов ежегодно возрастает, а следовательно и увеличивается загрязнение окружающей среды.

Высокую опасность оказывают разливы нефти и нефтепродуктов, а в частности нефтяных эмульсий. Они происходят на каждом из этапов добычи, хранения или транспортировки нефтепродуктов.

Разливы нефтепродуктов классифицируются по:

- значимости загрязнённого объекта;
- его местонахождению;
- объёму разлившихся нефтепродуктов и площади нефтезагрязнённых почвенных и водных поверхностей;
- доступности для проведения ликвидационных и рекультивационных работ;
- степени обводнения участка, загрязнённости почвогрунтов [21].

Среди многих вредных и опасных веществ антропогенного происхождения, проникающих в окружающую среду нефтепродукты занимают одно из первых мест. Главным фактом оказывается то, что загрязнения от разливов нефтепродуктов приносят значительный вред биологическому равновесию окружающей среды, из за этого они становятся причиной всего комплекса проблем, которые негативно влияют не только на природные системы, но и на человека и экономическое состояние в целом.

Автотранспортные предприятия, нефтеперерабатывающие заводы и нефтехимическая промышленность, а так утечки нефти и нефтепродуктов в результате аварий трубопроводов и пожаров на нефтяных хранилищах и заводов, связанных с перегонкой нефти приводят к загрязнению множества водоёмов.

Многие из классов нефтепродуктов могут стать вредной примесью, отравляющей природные водоёмы. В малых концентрациях загрязнения нефти могут оказывать влияние на вкус и запах воды, а при значительных концентрациях они образуют большие нефтяные пятна, порой катастрофических размеров, которые не только негативно влияют на экологическую обстановку, но и могут стать причиной пожара. Вместе с разливами очищенной от примесей нефти по причине различных аварий и нарушений, основное загрязнение воды нефтепродуктами может происходить за счет сточных вод различных предприятий, в составе которых находятся нефтяные эмульсии.

1.1 Образования нефтяных эмульсий

Эмульсии являются дисперсными системами двух жидкостей, которые не растворимы или малорастворимы друг в друге, одна из которых диспергирована в другой в виде небольших капель (глобул).

Внутренняя жидкость является диспергированной, или дисперсной, фазой, а та жидкость, в которой она находится, является дисперсионной средой (сплошной, внешней).

Свойства большинства эмульсий сравнимы со свойствами коллоидных растворов, не смотря на то, что величина диспергированных частиц у них различна. Эмульсии относятся к микрогетерогенным системам, частицы эмульсий можно увидеть в микроскоп, а коллоидные растворы – к ультрамикрогетерогенным системам, данные частицы очень сложно рассмотреть в микроскоп [21].

При появлении эмульсии возрастает поверхность дисперсной фазы, именно поэтому для протекания процесса эмульгирования необходимо, чтобы была затрачена определенная работа, которая концентрируется на поверхности раздела фаз в виде свободной поверхностной энергии. Энергия, использованная на получение одной единицы межфазной поверхности, называется поверхностным (межфазным) натяжением. Глобулы дисперсной фазы имеют

сферическую форму, так как такая форма имеет минимальную поверхность, а так же достаточную свободную энергию для данного объема.

Слиянию или коалесценции капель дисперсной фазы способствует свободная энергия, но препятствием этому в устойчивых эмульсиях являются стабилизирующие вещества. В большинстве чистых эмульсий, несмешивающихся жидкостей, не содержащих эмульгаторов, капли мгновенно соединяются и эмульсия разрушается.

Число глобул воды в 1 л 1%-ной высокодисперсной эмульсии определяется триллионами, а общая площадь поверхности – десятками квадратных метров. На такой большой поверхности возможно абсорбировать значительное число стабилизирующих эмульсию веществ.

Эмульсии, имеющие высокую степень дисперсности, являются термодинамически устойчивыми равновесными системами, которые не требуют введения различных эмульгаторов-стабилизаторов. Такие эмульсии именуется критическими, или лиофильными эмульсиями. Данные эмульсии называются критическими по тому, что такие же эмульсии образуются из двух ограниченно смешивающихся жидкостей, температуры которых близких к критическим температурам смешения.

Все двухфазные дисперсные системы разделяются на две группы по величине удельной свободной межфазной энергии, которая определяется поверхностным натяжением. Первая группа состоит из лиофобных дисперсных систем – термодинамически агрегативно неустойчивые, они характеризуются некоторым временем существования. Вторая группа состоит из лиофильных дисперсных систем, которые являются термодинамически устойчивыми, самопроизвольно образующимися эмульсиями со значением межфазной поверхностной энергии, меньше граничного значения [25].

Леофильные системы относятся к полукolloидам (семиколлоидами) и обладают высокой дисперсностью. Предельному случаю лиофильных систем соответствует безграничная взаимная растворимости т.е. образование

однофазной системы – истинного раствора, обычного, или высокомолекулярного, в данной среде.

Переход от лиофобных к лиофильным системам, т. е. от грубодисперсных систем через полукolloиды к истинным растворам осуществляется различными способами. Образовываться лиофильные эмульсии могут непосредственно из обычных лиофобных эмульсии типа «масло в воде» за счёт внедрения в них различных поверхностно-активного компонента (мыла) в больших количествах. Вместе с этим межфазное натяжение становится ниже критического значения и может происходить самопроизвольное эмульгирование в результате своеобразного обращения фаз, наружная среда вода поглощается масляной фазой, в которой содержится значительное количество коллоидально растворенного мыла.

Появление обычных лиофобных эмульсий может происходить как за счёт механического воздействия на систему, так и при воздействии на каплю силы, которая способствует снижению прочности стабилизирующей оболочки; подобно тому так, под действием электрического поля высокого напряжения наряду с деэмульгированием получается диспергирование воды в масле [22].

Существует много различных гипотез о механизме образования эмульсий, но не все эти гипотезы имеют подтверждение опытным путём.

Растягивание капли жидкости в цилиндр является первой стадией диспергирования, это сопровождается изменением поверхности дисперсной фазы, данный процесс происходит с затратой работы для преодоления молекулярных сил поверхностного натяжения. Вытягиваясь капля становится неустойчивой и происходит распад на мелкие частицы, которые приобретают сферическую форму. Такой распад является второй стадией процесса, который характеризуется снижением площади поверхности и свободной поверхностной энергии. Цилиндры жидкости, которые образуются при перемешивании начинают распадаться на капельки только в тот момент, когда длина окружности сечения станет меньше их длины. Третья стадия характеризуется тем, что в ней одновременно происходят процессы коалесценции при столкновении капель

друг с другом и диспергирования образовавшихся капель. Но с уменьшением размера капель, их растягивание требует больше усилий и затрат энергии. Самые мелкие капли становятся очень жёсткими под постоянным действием давления, что приводит к сопротивлению изменения формы. Известно, что диспергирование возможно не только при растягивании капель, но и даже при незначительном их сжатии [30].

1.2 Классификация нефтяных эмульсий

В эмульсиях вообще и в нефтяных в частности принято различать две фазы – внутреннюю и внешнюю.

Лиофобные, т.е. термодинамически неустойчивые, эмульсии, к ним относятся нефтяные, зачастую классифицируют либо по полярности дисперсной фазы и дисперсионной среды, или по концентрации дисперсной фазы в системе.

В первой классификации, разделяют эмульсии на: неполярной жидкости (нефти) в полярной воде – эмульсии первого рода (а), или прямые (М/В), а эмульсии полярной жидкости в неполярной – эмульсии второго рода, или обратные (В/М), представленные на рисунке 1.

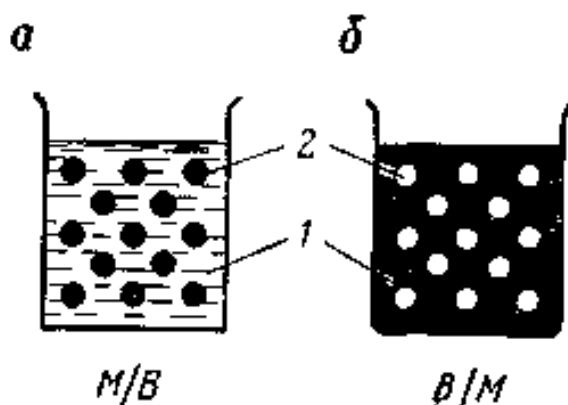


Рисунок 1 – Типы эмульсий

- a* – нефтеводяные (первого рода, прямые) – М/В;
- б* – водонефтяные (второго рода, обратные) – В/М;
- 1* – дисперсионная среда (сплошная, внешняя);
- 2* – дисперсная фаза (разобшенная, внутренняя).

Зачастую эмульсии нефти разделяют также по концентрации дисперсной фазы в дисперсионной среде. Именно по этому они делятся на три типа:

- разбавленные;
- концентрированные;
- высококонцентрированные.

Разбавленные эмульсии – жидкость, содержат до 0,2 объем. % дисперсной фазы. Концентрированные эмульсии содержат дисперсной фазы до 74 объем. %. Высококонцентрированные эмульсии содержат дисперсной фазы более, чем 74 объем. %.

1.2.1 Особенности нефтяных эмульсий

В зависимости от вида и условия их образования каждая эмульсия имеет свои особенности. Так разбавленные эмульсии имеют незначительный диаметр капелек дисперсной фазы (10^{-5} см), а также на большинстве капелек эмульсии имеются электрические заряды. Капельки этих эмульсий не сталкиваются, так как вероятность их столкновения очень мала. Данные эмульсии обладают высокой стойкостью [9].

К особенностям концентрированных эмульсий можно отнести то, что капельки способны осаждаться (седиментироваться) и в зависимости от свойств используемого эмульгатора, так же как и разбавленные концентрированные эмульсии могут быть очень стойкими [17].

В отличие от концентрированных, высококонцентрированные эмульсии не способны к седиментации и при наличии большой концентрации капель дисперсной фазы во время передвижения могут деформироваться.

Те дисперсные системы, которые состоят из капель одного и того же диаметра, относятся к монодисперсными. Дисперсные системы, капли которых имеют разный диаметр, относятся к полидисперсными. Эмульсии нефти принято относить к полидисперсным системам, т.е. к системам, которые содержат

частицы различных размеров. Если в эмульсии существуют капли дисперсной фазы, которые не видно в микроскоп, то такие системы именуется ультрамикроретерогенными, в том случае, когда капли видны – микроретерогенными. Эмульсии нефти принадлежит к микроретерогенным системам, а коллоидные растворы – к ультрамикроретерогенным системам [29].

1.3. Основные физико-химические свойства нефтяных эмульсий

К основным физико-химическим свойствам эмульсий относятся:

- дисперсность;
- вязкость;
- плотность;
- электрические свойства;
- устойчивость.

1.3.1 Дисперсность нефтяных эмульсий

Дисперсность – это степень дробления дисперсной фазы в дисперсной среде. Для эмульсий, дисперсность остаётся основной характеристикой, которая определяет её свойства. Дисперсность эмульсий характеризуется величиной диаметра частиц, которые были эмульгированны, или обратной величиной, которая обычно называется дисперсностью, так же может быть выражена удельной межфазной поверхностью, которая приходится на единицу объема [6].

Диаметр диспергированных частиц (глобул) в эмульсиях примерно равен 10^{-5} – 10^{-3} см. В тех коллоидных системах, которые имеют наибольшую дисперсность размер частицы составляет 10^{-7} – 10^{-5} см, а при дальнейшем измельчении веществ и переходе от агрегатов молекул вещества к отдельным молекулам диаметром порядка 10^{-8} см получают истинные растворы.

Дисперсные системы которые состоят из частиц одного размера очень редко встречаются в природе, в основном их можно получить только искусственно – такие системы носят название монодисперсные.

Большое количество эмульсий и суспензий относятся к полидисперсными системами, т.е. к таким, которые содержат частицы различных размеров. Удельная поверхность всякой дисперсной системы определяется как отношение общей поверхности между фазами к на объёму дисперсной фазы.

Изменение удельной поверхности частиц различных размеров показано на рисунке 2 [18].

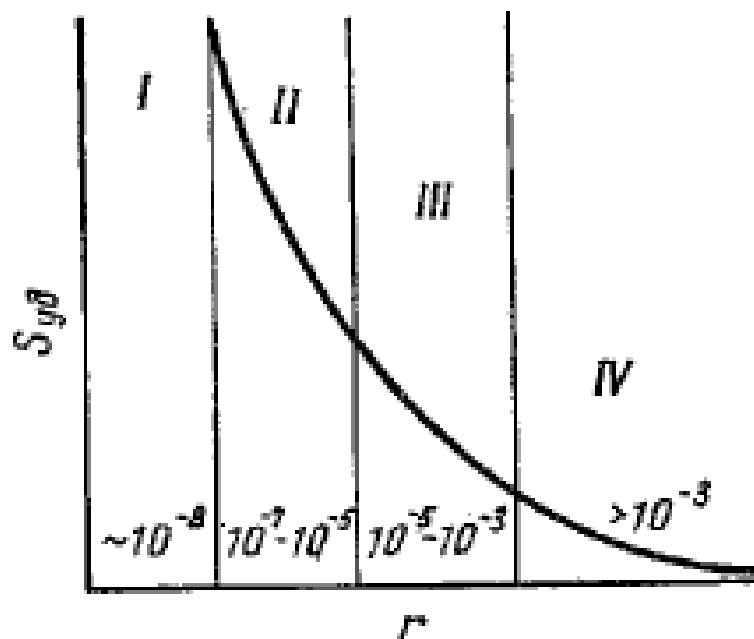


Рисунок 2 – Зависимости удельной поверхности дисперсных систем от размеров её частиц

Кривая $S_{уд}$ представляется в виде равносторонней гиперболы, она асимптотически приближается к оси абсцисс в области грубодисперсных систем. Кривая обрывается тогда, когда коллоидные частицы принимают размеры молекул и вместе с этим исчезает поверхность, которая разделяла фазы. Невозможно точно определить границу между коллоидной и молекулярной степенью дисперсности, так как может наблюдаться сдвиг в ту или иную сторону в зависимости от химической природы вещества.

У эмульсий и суспензий степень дисперсности можно определить различными методами. Одним из самых простых методов является

седиментационный анализ, который основан на существовании зависимости величины диспергированных частиц от скорости оседания или всплывания.

Точность определения дисперсности седиментационным методом зависит от условий выполнения анализа [29].

Также может быть использован микроскопический метод для определения дисперсности эмульсии. Размеры отдельных частиц можно определить при наличии микроскопа, используя специализированные измерительные инструменты, примером такого инструмента может являться окулярный микрометр. Однако данный метод не является точным, так как измерению подвергается только малая часть находящихся в эмульсии частиц. Данный метод сопровождается значительным числом ошибок, которые могут произойти вследствие испарения жидкости в тонком слое, а также деформации частиц под покровным стеклом. Именно по этому данный анализ имеет малую степень надёжности и может применяться только для качественной характеристики эмульсий.

1.3.2 Вязкость и плотность нефтяных эмульсий

В большинстве случаев такие вещества, как истинные растворы и индивидуальные жидкости подчиняются закону вязкого течения Ньютона.

Тогда как многие эмульсии и золи не имеют такого подчинения, они относятся к аномальным, или неньютоновскими жидкостями. Причиной такой аномалии вязкости эмульсий стала деформация диспергированных частиц с изменением приложенного напряжения. При увеличении приложенной силы капли заэмульгированной жидкости удлиняются и превращаются из шариков в эллипсоиды, а это облегчает течение и приводит к тому, эффективная вязкость эмульсии снижается. Вязкость эмульсии можно определить разными методами, которые часто используются для вязких жидкостей. Описание методик по измерению вязкости, а так же их теоретическое обоснование описаны во многих специальных работах и руководствах [6,18]. Но среди этих методов,

применяемых для чистых жидкостей, только малое число методов пригодно для эмульсии, обладающих структурной вязкостью.

Вязкость динамическая измеряется в физической системе единиц СГС в пуазах. Вязкость воды, используется в качестве эталонной при 20 °С и равна 1,0050 спз. Вместе с этим, часто используют кинематическую вязкость, равную отношению динамической вязкости данной жидкости к ее плотности при такой же температуре и измеряется в стоксах.

Плотность эмульсии определяют такими же методами, которые используют и для жидкости. Такой расчёт можно осуществить, имея плотность нефти и воды, образующих эмульсию, а так же их процентное содержание.

Многие исследователи занимались изучением вязкости дисперсных систем, и в частности нефтяных эмульсий. В качестве результатов ими были предложены несколько уравнений для определения вязкости систем с различным содержанием диспергированного вещества.

Одним из них являлся Эйнштейн [16]. Он написал уравнение при выводе которого предполагалось, что диспергированные частицы находятся в виде упругих шариков, диаметр которых мал по сравнению с расстоянием между ними, но велик по сравнению с размерами молекулы.

Монсон [19] экспериментально исследовал отношение вязкости эмульсии В/Н к вязкости чистой нефти для 20 образцов эмульсий приготовленных из калифорнийской нефти пяти сортов, при различных соотношениях объемов фаз и температурах. Он установил, что величины вязкости, вычисленные по уравнениям Эйнштейна, расходятся с экспериментальными данными, а также, что наибольшая вязкость эмульсий типа В/Н для сырой нефти любых сортов приблизительно равна вязкости чистой нефти, умноженной на коэффициент 1,3 для эмульсии, содержащей 10 % воды, и 1,8, 2,7 и 4,1 для эмульсий, содержащих соответственно 20, 30 и 40 % воды. Монсон считал, что повышение температуры, необходимое для того, чтобы вязкость эмульсии была равна вязкости чистой нефти при 38 °С, равно приблизительно 1 °С на 1 % содержащейся в эмульсии воды [19].

В лаборатории ВНИИ НП рядом исследователей была определена вязкость эмульсий ромашкинской нефти типа В/Н с различным содержанием воды. При этом установлено, что имеется прямая зависимость между вязкостью и содержанием воды в пределах 2,4–15 % и вязкость этих эмульсий близка к подсчитанной по уравнению Эйнштейна. Однако при содержании воды в эмульсии более 15 % вязкость эмульсии резко увеличивается и не описывается уравнением Эйнштейна.

В статье Боудола приведены экспериментальные кривые зависимости вязкости стабильных эмульсий ганноверской нефти от содержания воды и температурная зависимость для 50 % – ной эмульсии. Из этих кривых видно, что для ганноверской нефти, содержание воды в которой по превышает 40 %, имеется прямолинейная зависимость между вязкостью и концентрацией воды в эмульсии [26]. Очевидно, изменение вязкости нефтяных эмульсий в значительной степени зависит от физико-химической характеристики нефти, из которой получена эмульсия.

1.3.3 Электрические свойства нефтяных эмульсий

В связи с широким применением электродегидраторов для разрушения эмульсий типа В/Н в процессах обессоливания и обезвоживания нефти особое значение имеет электропроводность нефтяных эмульсий.

Безводная нефть, как известно, является диэлектриком и ее проводимость равна 10^{-10} – 10^{-15} ом⁻¹ см⁻¹, а электропроводность чистой воды равна 10^{-7} – 10^{-8} ом⁻¹ см⁻¹. При содержании в воде растворенных солей ее электропроводность увеличивается в десятки раз. Электропроводность нефтяной эмульсии обуславливается в основном содержанием воды в эмульсии, степенью ее дисперсности и содержанием растворенных в ней электролитов и кислот. Например, нефть с малым содержанием воды, находящейся в высокодисперсном состоянии, имеет электропроводность 10^{-6} – 10^{-7} ом⁻¹ см⁻¹, а при увеличении содержания воды проводимость увеличивается в десять раз и более [28].

Увеличению электропроводности нефтяной эмульсии способствует также повышение кислотности воды (рН менее 7), содержащейся в эмульсии.

Экспериментально установлено, что в эмульсии, находящейся в электрическом поле, глобулы воды располагаются вдоль его силовых линий рисунок 3, что приводит к резкому увеличению электропроводности эмульсий. Это явление объясняется тем, что глобулы воды имеют в десятки раз большую диэлектрическую проницаемость, чем глобулы нефти. Если образовавшиеся цепочки глобул воды разрушать, например, размешиванием, то проводимость эмульсии снижается.

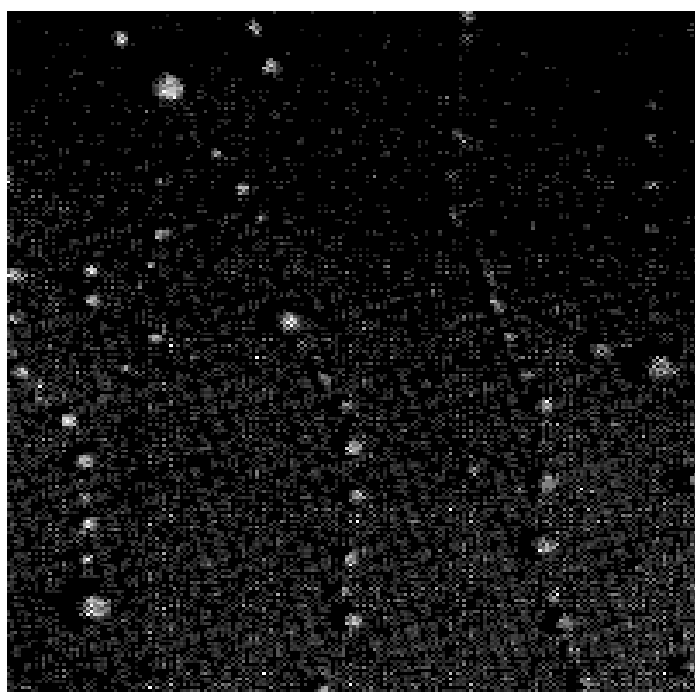


Рисунок 3 – Расположение глобул воды в нефтяной эмульсии в электрическом поле

При повышении электропроводности нефтяной эмульсии увеличивается расход электроэнергии на подогрев эмульсии. Важным показателем для нефтяных эмульсий является критическая напряженность электрического поля, которая обуславливается предельным содержанием воды в эмульсии, поступающей в электродегидратор. Критическая напряженность зависит не только от количества, состава и дисперсности воды, но от состава и физико-химической характеристики нефти.

На поверхности диспергированных частиц коллоидных растворов и эмульсий в присутствии электролитов может происходить избирательная адсорбция одного из ионов, образующих двойной электрический слой. В результате избирательной адсорбции ионов и образования двойного электрического слоя на поверхности капелек эмульсии возникает электрический заряд.

Разность потенциалов между способной к передвижению жидкой фазой и тонкой пленкой жидкости, удерживаемой поверхностью раздела, называется электрокинетическим потенциалом. Образование двойного электрического слоя на поверхности капелек эмульсии прямого типа Н/В, стабилизированных маслами, в значительной степени обуславливает устойчивость эмульсии. Эти эмульсии, так же как и типичные гидрозолы, подчиняются известному правилу Шульце-Гарди о возможности перезарядки частиц при помощи поливалентных ионов [13].

Вследствие того что у капелек эмульсии возникают одноименные заряды и силы взаимного отталкивания, они не могут приблизиться друг к другу настолько, чтобы произошло их слияние. При добавке электролитов потенциал частиц может быть понижен до минимального предела, что приведет к разрушению дисперсной системы, т. е. к коагуляции или коалесценции частиц. Влияние зарядов капелек на устойчивость эмульсии и действие на них электролитов имеют большое значение для разбавленных эмульсий типа Н/В, которые ведут себя в данном случае как гидрофобные золи.

Устойчивость эмульсий типа В/Н, как указывалось ранее, объясняется, главным образом, наличием структурно-механического барьера на границе двух фаз. Образование двойного электрического слоя у эмульсий обратного типа представлялось невозможным вследствие малой диэлектрической проницаемости дисперсионной среды. Однако работами последних лет показано, что даже в неполярных средах может происходить некоторая ионизация и что образующийся двойной электрический слой может играть существенную роль в устойчивости эмульсий обратного типа, особенно разбавленных.

Исследованиями А. Б. Таубмана и С. А. Никитиной показано, что нельзя однозначно истолковывать механизм очень большой устойчивости эмульсий прямого типа, образующихся при смешении углеводородов с водой в присутствии неионогенных ПАВ. Адсорбционные слои, образующиеся в растворах, сами по себе не обладают сильно выраженной структурно-механической прочностью и значение потенциала таких эмульсий недостаточно для их стабилизации. Большая устойчивость этих систем обеспечивается прочностью межфазных надмолекулярных структур в форме фазовых пленок ультраэмульсии [14].

1.3.4 Устойчивость нефтяных эмульсий

Для нефтяных эмульсий самым важным показателем является их устойчивость, т.е. способность в течение определённого времени не разрушаться и не разделяться на две несмешивающиеся фазы [23].

С термодинамической точки зрения нефтяные эмульсии принадлежат к неустойчивым системам, которые всё время стремятся достигнуть равновесия. Агрегативная устойчивость эмульсий измеряется их временем существования и для разных нефтяных эмульсий колеблется от нескольких секунд до многих лет. Установлено [11,24], что агрегативная устойчивость эмульсий является кинетическим понятием, так как удельная свободная межфазная энергия системы определяется средней кинетической энергией теплового движения, а не минимумом термодинамического потенциала.

Наиболее важным показателем, показывающим устойчивость нефтяных эмульсий, является появление на поверхности частиц воды адсорбционно-сольватных слоёв и возрастание их структурно-механических свойств. От концентрации эмульгаторов в нефти и их свойств зависит устойчивость образованных нефтяных эмульсий.

Е. К. Венстрем, и др. [10,27] было установлено, что элементарная устойчивость эмульсии возрастает с увеличением концентрации стабилизаторов

до насыщения адсорбционного слоя или до достижения оптимальных структурно-механических свойств слоев.

Так же было установлено, что стабилизацию нефтяных эмульсий обеспечивают:

сильно поверхностно-активные вещества, например нафтеновые и жирные кислоты, низшие смолы, эти вещества способствуют интенсивному диспергированию системы, при адсорбции на границе фаз создают неструктурированные молекулярные слои;

вещества со слабыми поверхностно-активными свойствами, асфальтены, асфальтогеновые кислоты и ангидриды, высшие смолы, эти соединения образуют структурированные слои, которые обеспечивают высокую стабилизацию эмульсий;

твердые вещества минерального и органического характера, благодаря их избирательному смачиванию фазами прилипают к дисперсионным каплям и образуют прочные бронированные слои.

Образование на глобулах воды стабилизирующих адсорбционных слоев со структурно-механическими свойствами препятствует их коалесценции при столкновении. Состав и строение этих слоев весьма разнообразны и зависят от состава нефти и содержания в ней диспергированных частиц. Большое значение имеют также содержание в пластовой воде, сопутствующей нефти, растворенных и диспергированных веществ и кислотность воды.

В образовании адсорбционных слоев принимают участие вещества с высокой поверхностной активностью, такие как нафтенаты и соединения типа порфиринов. Порфирины и металл-порфириновые комплексы (остатки хлорофилла и гематина обнаружены во многих нефтях. Из металл-порфириновых соединений в нефтях наиболее распространены соединения никеля и ванадия, встречаются также соединения цинка, меди, кальция, магния, железа и титана.

Имеются основания считать, что эмульгаторами и стабилизаторами эмульсий В/Н являются все вещества, содержащиеся в нефти в виде коллоидного

раствора или высокодисперсной суспензии. Это подтверждается тем, что если значительную часть эмульгаторов перевести из коллоидного раствора в истинный, то эмульгируемость нефти резко снизится. Так, если нефть, склонную к образованию устойчивых эмульсий, разбавить ароматическими углеводородами, то такая смесь уже не даст устойчивых эмульсий. Очевидно, это происходит потому, что асфальтены, смолистые вещества, порфирины, микрокристаллы парафина и церезина хорошо растворяются в ароматических углеводородах, образуя истинный раствор. Вещества же, образующие истинный раствор в нефти (например, нафтеновые кислоты), могут быть эмульгаторами только в том случае, если они вступают в реакцию с солями, содержащимися в эмульгированной воде, с образованием соединений, не растворимых в нефти.

В последнее время многие исследователи считают, что основными стабилизаторами эмульсии В/Н являются коллоиднодиспергированные в нефти в воде мицеллы асфальто-смолистые вещества [15, 20]. Ультрацентрифугированием эти коллоиды можно выделить из нефти в неизменном виде. Коллоидные частички, участвовавшие в образовании мицелл, накапливаются на поверхности раздела фаз нефть-вода и образуют механически прочную пленку. Установлено также, что величина поверхностного натяжения нефти обратно пропорциональна содержанию асфальтенов и коксуетости.

В присутствии нафтеновых мыл эмульсии В/Н преимущественно образуются:

- когда имеется избыточная нефть;
- когда концентрация мыла настолько мала, что образуется молекулярно-дисперсный раствор;
- когда вязкость нефтяной фазы больше, чем водной.

Мыла нафтеновых кислот могут образоваться только в том случае, когда контактирующая с нефтью пластовая вода имеет щелочную реакцию, большинство же пластовых вод известных месторождений имеют кислую реакцию.

Адсорбция диспергированных деэмульгаторов на водно-нефтяной поверхности, утолщение межфазного слоя и гелеобразование протекают во времени, поэтому эмульсия В/Н со временем становится более устойчивой, чем только что образовавшаяся – происходит так называемое «старение» эмульсии. Старение нефтяных эмульсий в начальный период идет очень интенсивно, потом постепенно замедляется и часто уже через сутки прекращается. Об изменении механической прочности образующегося межфазного слоя можно судить по максимальному напряжению сдвига на границе раздела нефть – вода, измеренному через определенные промежутки времени.

Старение нефтяных эмульсий имеет большое практическое значение, так как свежие эмульсии разрушаются значительно легче и быстрее, чем постаревшие. Для прекращения процесса старения необходимо как можно быстрее смешивать свежеполученные эмульсии с деэмульгатором, если невозможно предупредить их образование. Деэмульгатор с высокой поверхностной активностью, адсорбируясь на поверхности глобул воды, не только способствует вытеснению и разрушению образовавшегося гелеобразного слоя, но и препятствует дальнейшему его упрочнению. Поэтому процесс старения эмульсии, оставшейся в нефти после смешения ее с деэмульгатором, должен полностью прекратиться.

Для высокопарафинистых нефтей основными стабилизаторами эмульсии являются микрочастицы парафина и церезина, т. е. те инертные высокоплавкие вещества, на которые деэмульгаторы оказывают слабое действие, особенно при сравнительно низких температурах. Для разрушения поверхностного слоя высокопарафинистых нефтей необходимо совместное действие деэмульгатора и более высокой температуры, что и подтверждается практикой деэмульгирования эмульсии этих нефтей. Для наиболее эффективного разрушения и прекращения старения нефтяных эмульсий на современных нефтепромыслах и заводах деэмульгатор подают в свежеполученные эмульсии или предупреждают их образование подачей деэмульгатора перед смешением нефти с водой.

1.4 Методы приготовления нефтяных эмульсий

Термодинамически устойчивое состояние двух несмачивающихся жидкостей отвечает минимуму свободной поверхности, причем более тяжелая жидкость располагается под более легкой. Требуется проявить немалую изобретательность, чтобы получить метастабильную эмульсию с большим числом капель одной из жидкостей, диспергированных в другой. Капли требуемых размеров могут быть получены двумя различивши методами. Один заключается в выращивании капель из малых центров каплеобразования, другой состоит в дроблении больших капель. Второй метод часто применяют как в лабораторной, так и в производственной практике.

Все методы получения нефтяных эмульсий, как и любой другой дисперсной системы, можно разделить на конденсационные и дисперсионные.

1.4.1 Конденсационный метод получения нефтяных эмульсий

Конденсационный метод основывается на том, что пар одной жидкости (дисперсная фаза) инжектируется под поверхностью другой, образующей внешнюю фазу (дисперсионную). В таких условиях пар становится пересыщенным и конденсируется в виде капель размерами порядка 1 мкм. Эти капли стабилизируются в жидкости, содержащей соответствующий эмульгатор. Жидкость, которая должна быть диспергирована, нагревают в отдельном сосуде. Для контроля нагрева температуру и давление пара поддерживают постоянными при определенных значениях. На размер образующихся капель существенным образом влияют давление инжектируемого пара, диаметр впускного сопла и эмульгатор. Чтобы создать неизменные условия, в течение всего периода нагревания под соплом держат какую-либо жидкость, выполняющую вспомогательную роль. Когда температура и давление достигнут требуемых значений, сосуд, содержащий эту вспомогательную жидкость, быстро заменяют сосудом с той жидкостью, которая должна быть дисперсионной средой в приготавливаемой эмульсии. Жидкость выдерживают при постоянной

температуре, а также осторожно перемешивают, чтобы обеспечить равномерность распределения центров каплеобразования. Даже при не очень высоких концентрациях эмульсий этим методом легко получают капли с размерами до 20 мкм. В основном данный метод применяется для получения аэрозолей.

1.4.2 Дисперсионный метод получения нефтяных эмульсий

Эмульсию легко приготовить, прикладывая внешнюю силу. Существует три метода: смешения, гомогенизации и коллоидной мельницы. Обычно аппаратура для приготовления эмульсий этими методами характеризуется широким интервалом производительности – от малых лабораторных до больших промышленных установок. Нецелесообразно их перечислять, ниже будут описаны в общих чертах лишь три основных типа.

1) Смешивание жидкостей при помощи смесителей – хорошо известная операция в химической технологии. Промышленность выпускает смесители разнообразных размеров – от малых, с рабочей емкостью до 1 л, до больших, с емкостью до нескольких кубических метров. Принцип образования смесей показан на рисунке 5.

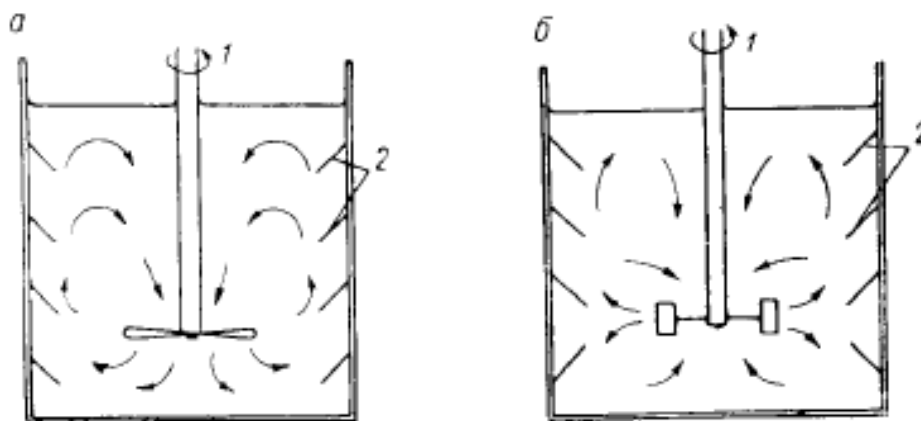


Рисунок 4 – Схема движения жидкости в сосуде
а – с пропеллерной мешалкой; б – с турбинной мешалкой;
1 – мешалка; 2 – отбойные перегородки.

Обыкновенное весло вращается в большом цилиндрическом сосуде и приводит жидкость в движение, причем ее поверхность принимает форму, близкую к параболической. Частицы жидкости приобретают круговое движение по горизонтали и лишь в незначительной степени – вертикальное перемещение. Равномерное распределение частиц по всему объёму сосуда получается лишь когда боковые вертикальные течения.

Равномерного смешения можно достичь, установив вблизи стенок сосуда вертикальные отбойные перегородки, которые отклоняют жидкость вверх. Далее, при использовании мешалки пропеллерного типа частицы жидкости приобретают импульсы как в горизонтальном, так и в вертикальном направлениях, что способствует смешению. Перемешивание эффективно, когда течение становится турбулентным во всем объеме аппарата.

2) В коллоидной мельнице эмульгирование происходит при выдавливании жидкости в узкий зазор между ротором, вращающимся с большой скоростью, и неподвижным статором. Схема коллоидной мельницы представлена на рисунке 6.

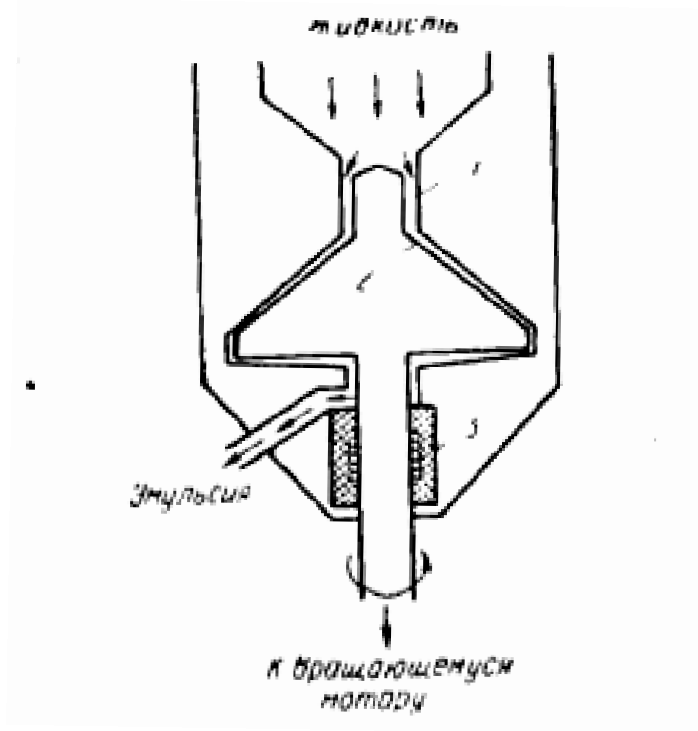


Рисунок 5 – Схема вертикальной коллоидной мельницы
1 – статор; 2 – ротор; 3 – обмотка и подшипник вала ротора.

Смешивающиеся жидкости поступают сверху через соответствующую трубу в полость статора, протекают через узкий зазор между поверхностями статора и ротора и, наконец, вытекают из мельницы. Ротор отцентрирован и может развивать скорость 1000–20000 об/мин. Зазор между поверхностями ротора и статора может быть уменьшен до 0,0025 см. Вследствие большой скорости и малого зазора возникают большие касательные напряжения, которые в сочетании с центробежными силами обуславливают почти мгновенный разрыв жидкой струи на капли. Жидкость течет в зазор либо под действием собственного веса, либо под небольшим избыточным давлением.

Чем выше вязкость образующейся эмульсии, тем меньше количество выходящей из мельницы смеси. Диаметр капель в эмульсиях, получаемых посредством коллоидных мельниц, порядка 2 мкм.

3) Гомогенизаторы – это устройства, в которых диспергирование жидкости достигается пропусканием ее через малые отверстия под высоким давлением. Гомогенизаторы используют для получения эмульсий с размерами капель 1 мкм и менее. Общеизвестно применение этих устройств для гомогенизации молока – уменьшения размеров капель жира в молоке.

В типичных гомогенизаторах жидкость продавливается через отверстие под высоким давлением, при этом насосы имеют различную производительность. Различные модели гомогенизаторов отличаются конструкцией отверстия и способом регулирования их размеров. Жидкость под большим давлением продавливается через кольцеобразную полость между неподвижным отверстием и подвижным коническим стержнем. Стержень перемещается с помощью винтового механизма. Так, при подаче стержня внутрь кольцевого отверстия площадь его сечения уменьшается. И конический стержень, и отверстия изготавливают из прочных материалов, например из закаленной нержавеющей стали, чтобы не было эрозии под воздействием высокоскоростных струй. Возникающие в кольцевом пространстве высокие напряжения и большой градиент скоростей вызывают разрыв жидкости на мелкие капли.

Если пропустить через гомогенизатор предварительно смешанные жидкости, то образующаяся эмульсия может иметь размер частиц до 1 мкм даже при однократной обработке. В случае раздельно взятых жидкостей требуется многократное прохождение их через гомогенизатор для получения столь мелких капель.

При проведении данного исследования в качестве простого и наиболее эффективного метода получения нефтяной эмульсии использовался дисперсионный метод. Аппаратом для получения нефтяной эмульсии являлся смеситель с пропеллерной мешалкой.

1.5 Влияние эмульгаторов на процесс образования нефтяных эмульсий

Первые исследователи свойств эмульсии считали, что поверхностное натяжение является очень важным фактором, определяющим стабильность и размер частиц. Приводились доводы, что большая величина поверхностного натяжения означает и большую энергию, затрачиваемую на образование новой поверхности и, следовательно, это неблагоприятствует образованию эмульсии. Поэтому стремились к уменьшению о том или иным путем. Как установлено в настоящее время, работа, затрачиваемая на образование новой поверхности, представляет собой лишь часть общей энергии, потребляемой в процессе приготовления эмульсии. Несомненно, низкое значение поверхностного натяжения способствует диспергированию, но более важны те изменения, которые происходят в двойных электрических слоях, образующихся возле этих поверхностей. Двойной электрический слой обеспечивает устойчивость эмульсии, препятствуя коагуляции частиц.

Эмульгаторы влияют на процесс разрыва поверхности и образование капель и, следовательно, на поверхностное натяжение и, в меньшей степени, на вязкость. При введении небольших количеств эмульгатора поверхностное натяжение быстро уменьшается, а по мере увеличения его концентрации поверхностное натяжение стремится к определенному, достаточно малому по величине, значению. Дальнейший рост концентрации эмульгатора

незначительно влияет на поверхностное натяжение. Итак, малая величина поверхностного натяжения способствует эмульгированию. Поэтому по мере увеличения концентрации эмульгатора процесс образования эмульсии происходит все легче, возрастает ее стабильность, а размер капель уменьшается. При этом возрастание концентрации эмульгатора свыше оптимальной величины уже не улучшает стабильность эмульсии и не дает более мелких капель.

1.5.1 Способ введения эмульгатора

Наиболее распространенными являются четыре способа введения эмульгатора в эмульсию:

- растворение в воде;
- растворение в масле;
- образование мыла;
- прерывистое введение.

По первому способу эмульгатор растворяют в водной фазе, затем при перемешивании добавляют масло. Обычно таким путем образуется эмульсия М/В. Если же требуется получить эмульсию В/М, то масло следует добавлять до тех пор, пока не произойдет обращения фаз, или же вводить водный раствор в масло.

Второй способ является обратным первому. Эмульгатор растворяют в масляной фазе, куда затем добавляют воду. Обычно так образуется эмульсия В/М. Если требуется получить эмульсию М/В, добавление воды должно быть продолжено вплоть до обращения фаз, либо масло надо вводить малыми количествами в воду.

Способ образования мыла, пригодный для эмульсии, стабилизируемых мылами, рассчитан на протекание реакции образования мыла на поверхности раздела фаз. Одна составная часть эмульгатора – жирная кислота – растворяется в масле, а другая часть – щелочь – в воде. Когда обе фазы соединяются, на

поверхности их раздела образуется мыло, создавая устойчивую эмульсию. В зависимости от природы мыла могут быть получены эмульсии М/В или В/М.

По способу прерывистого введения воду и масло добавляют к эмульгатору периодически, малыми порциями. Этот способ получил широкое распространение в парфюмерной и пищевой промышленности.

Во всех случаях, где мыла могут служить эмульгаторами, способ образования мыла предпочтителен. Он дает устойчивые эмульсии с очень малыми размерами капель.

В результате проведенных опытов в качестве способа введения эмульгатора был выбран способ – растворение эмульгатора в воде.

1.6 Влияние времени перемешивания на процесс образования нефтяных эмульсий

Установлено, что продолжение перемешивания сверх оптимального времени мало улучшает качество эмульсий. При нормальных условиях эмульгирования средние размеры капель уменьшаются очень быстро в течение первых нескольких секунд и постепенно достигают предельного значения за 1-10 мин. Стабильность и вязкость эмульсий изменяются аналогично. Таким образом, если время перемешивания больше оптимального, то затраты мощности оказываются невыгодными.

При образовании эмульсии, как было указано выше, происходят два процесса – диспергирование и коалесценция. В течение первых нескольких секунд перемешивания преобладает первый процесс – диспергирование, а коалесценция распространяется лишь на малое число капель. Чем больше в процессе перемешивания образуется отдельных капель, тем более частыми будут и соударения между ними. После нескольких минут перемешивания коалесценция будет происходить столь же часто, как и диспергирование, т. е. оба процесса станут равновесными. На основании опытов было определено, что наиболее оптимальное время перемешивания для создания эмульсии в данном исследовании равно 5 мин.

1.7 Влияние температуры на процесс эмульгирования

Обычно изменение температуры оказывает на эмульсии лишь косвенное воздействие: изменяется поверхностное натяжение, вязкость, адсорбция эмульгатора и др. Поскольку при возрастании температуры и вязкость, и поверхностное натяжение уменьшаются, то и эмульгирование обычно происходит легче. Нередко температура повышается вследствие энергичного перемешивания жидкости. Классическим примером может служить производство маргарина и майонеза, когда готовые эмульсии охлаждают после того, как они были приготовлены при несколько повышенной температуре.

1.8. Горение эмульгированных нефтепродуктов

Отличительной чертой любого жидкого топлива является неоднородность его состава. Присутствие воды в эмульгированных жидких топливах еще более усугубляет эту неоднородность. Последнее обстоятельство накладывает свой отпечаток не только на теплоту сгорания, теоретическую температуру горения, вязкость, удельный вес и другие характеристики, но и на процесс его горения.

Между тем хорошо известно, что горение окиси углерода в сухом воздухе протекает крайне медленно, в то время как в присутствии водяного пара этот процесс значительно ускоряется. Есть и другие примеры положительного влияния водной среды (например, во влажной среде испарение протекает быстрее, чем в сухой).

Это подтвердили опыты В.А. Федосеева и Д. И. Полищука [8], изучавших испарение капель бензина. Упомянутыми исследователями было экспериментально доказано, что в осушенном воздухе скорость испарения капель меньше, чем в воздушной среде в присутствии пара.

Учитывая это обстоятельство, авторы пришли к выводу о целесообразности впрыскивания воды в цилиндры двигателей внутреннего сгорания, так как последняя может ускорить испарение топливного заряда, увеличить скорость и полноту его сгорания.

Работы по исследованию процесса горения различных топливо-водяных систем, проводившиеся в лаборатории физико-химии горения топлив ИГИ, доказали эффективность использования обводненных и жидких топлив в виде эмульсий в промышленности, энергетике и на транспорте [28].

Хорошо эмульгированное обводненное жидкое топливо представляет собой систему, в которой микроскопически малые капельки воды достаточно равномерно распределены внутри топлива. Такая система очень устойчива и практически не разрушается в течение длительного времени. Помимо исследований свойств топливо-водяных эмульсий и процесса их горения в потоке, изучался механизм воспламенения и горения отдельной частицы эмульгированного топлива. Наблюдения проводились над частицей (каплей) жидкого топлива, введенной в среду, нагретую до определенной температуры.

В ходе исследований было установлено следующее: капля чистых нефтепродуктов, введенных в нагретую зону воздуха, после определенного времени прогрева начинали испаряться с поверхности. Пары более легких фракций углеводородов, достигнув достаточной концентрации над поверхностью капле, воспламенялись. С этого момента начинается процесс выгорания паров топлива вокруг капле. В слабоподвижной среде протекал типично диффузионный процесс выгорания капле.

Очаг воспламенения, возникший около капле, является характерным для воспламенения газовой смеси (в данном случае смеси образовавшихся вокруг частицы паров углеводородов с воздухом). Воспламенившиеся пары углеводородов способствовали более сильному испарению и выгоранию капле.

Несколько по-иному ведет себя в процессе воспламенения и горения капля эмульсии нефтепродуктов. Воспламенение капли эмульсии протекает иначе, чем воспламенение капли чистых нефтепродуктов. Яркие локальные очаги воспламенения по сторонам от капли, свидетельствуют о том, что воспламенение смеси паров углеводородов с воздухом происходит вокруг более мелких капле, оторвавшихся от основной капли. Зафиксированное время показывает, что при одинаковых температурных условиях воспламенение паров

капли эмульсии происходит раньше, чем воспламенение капли обезвоженных нефтепродуктов.

Далее процесс горения эмульсии сопровождается разрывами поверхности капель и выбросом паров. Капля эмульсии сгорает быстрее, чем такая же по размеру капля чистого нефтепродукта, вследствие дробления ее, благодаря таким «микровзрывам». Опытами установлено, что перед воспламенением капля эмульсии закипает раньше капли чистого нефтепродукта.

Первая стадия – это кипение и размывы под действием находящейся в капле воды вследствие разности температур кипения воды и нефтепродукта. Вода, присутствующая в капле эмульсии, прогреваясь, начинает кипеть и испаряться раньше, чем нефтепродукт. Пары воды с силой разрывают поверхностную пленку и дробят горючее вещество капли. При испарении всей воды в капле остается только обезвоженный нефтепродукт, который продолжает прогреваться до температуры кипения, и капля закипает вторично. Такая же последовательность наблюдается в процессе горения капли эмульсии, где пары воды разрывают поверхностную пленку. При этом капля дробится, а образующиеся более мелкие капли топлива, приобретая некоторую скорость относительно нагретой среды, быстрее испаряются и воспламеняются, что и способствует интенсификации процесса горения. Во время горения капли эмульсии ее дробление продолжается до тех пор, пока не испарится вся вода. Это ранее подмеченное явление и было названо микровзрывом.

Таким образом, микроскопические частички воды, присутствующие в эмульгированных нефтепродуктах, производят дополнительное дробление капель на более мелкие, чем способствуют лучшему перемешиванию с окислителем и более полному сгоранию.

Это важное обстоятельство не только ускоряет процесс горения топлива, но и позволяет уменьшить коэффициент избытка воздуха до минимальных размеров при той же полноте сгорания.

Этим и объясняется тот эффект интенсификации процесса горения, который наблюдается при использовании обводненных жидких топлив в

эмульгированном состоянии в топках, двигателях, печах и других тепловых аппаратах.

Явление микровзрывов свойственно не только каплям эмульсий нефтепродуктов, т. е. таких, у которых температура начала кипения значительно выше температуры кипения воды, но и каплям нефтяных эмульсий, основой которых является сырая нефть, температура начала кипения которой на 30-40 °С ниже температуры кипения воды.

В этом случае интервал времени между началом выкипания и горения легких фракций и завершением выкипания тяжелых фракций из нефти благодаря влиянию (испарению) воды, находящейся внутри капель, резко сокращается, что и приводит к взрыву капель.

Таким образом, поведение капель нефтяных эмульсий в условиях повышенной температуры среды аналогично поведению эмульгированных нефтепродуктов.

1.9 Применение эмульсий нефтепродуктов в качестве топлива в промышленности

Впервые добавка воды в нефть для улучшения сгорания была осуществлена в Астраханской губернии. С 20-х гг. 20-го в. в разных странах получено значительное количество патентов по совместному использованию топлива и воды в тепловых двигателях, котлах и др.

Существенные результаты в этой области получили в 30-е и последующие годы С. Я. Корницкий (1935), И. А. Тув (1959), В. М. Иванов (1955, 1962 и далее), I. Cornet (1955), М. Х. Чичиринский (1960), Б. В. Канторович (1961), Г. Н. Делягин (1962), П. И. Нефедов (1962), Л. В. Сергеев (1965), О. Н. Лебедев (1976) и др.

Информация об использовании обводненных жидких топлив в виде эмульсий значительно расширила границы применения их в народном хозяйстве: на железнодорожном и водном транспорте, в энергетике, металлургии, в химической промышленности, в промышленности строительных материалов, в

фарфоровой, сахарной, машиностроительной, нефтяной и других отраслях промышленности.

1.9.1 Применение эмульсий нефтепродуктов в котельных агрегатах тепловых электростанций

За последнее время число ТЭС, переводимых на жидкое топливо, сокращается вследствие перехода на газообразные виды топлива, однако, на 20% ТЭС происходит эксплуатация жидкого топлива в качестве основного, на оставшихся 80 % жидкое топливо используется в качестве резервного источника питания. При эксплуатации мощных котельных агрегатов на тяжелых, вязких жидких топливах неминуемо приходится сталкиваться с их обводненностью.

Операция же по обезвоживанию – это сложный комплекс работ, требующий специального цеха и обслуживания. Кроме того, отделенная от нефтепродуктов вода настолько загрязнена, что требует дорогостоящей очистки. Все это в конечном счете приводит к неизбежному выводу о нецелесообразности этого варианта по сравнению с вариантом, предусматривающим использование эмульгированного, хотя и влажного жидкого топлива. Если же иметь в виду, что для тепловых электростанций влажность жидких топлив едва ли будет превышать 10–12 %, то преимущества прямого использования жидких топлив в виде эмульсий становятся очевидными .

Горение эмульсий отличается от горения нефтепродуктов тем, что увеличение поверхности распыленного топлива вследствие внутритопочного дробления ускоряет переход топлива в парообразное состояние благодаря дополнительному перемешиванию паров топлива с кислородом воздуха. В результате общее время горения уменьшается, а полнота сгорания увеличивается. Это в свою очередь позволяет уменьшить коэффициент избытка воздуха. Но, поскольку в мощных котельных агрегатах температура воздуха, подаваемого в топку, достигает 570 °С, условия подготовки к воспламенению и горению топлива еще более улучшаются и позволяют уменьшить коэффициент

избытка воздуха. Уменьшение же коэффициента избытка воздуха неминуемо сказывается на улучшение смесеобразования и снижении химического недожога.

Как показывает опыт, имеются все основания для мощных топок с горячим дутьем снизить потери тепла связанные с химическим недожёгом. Совокупность всех этих обстоятельств и приводит к тому, что к.п.д. котлов, работающих на эмульсиях остается на том же уровне, что и при работе на чистых нефтепродуктах. тогда как затраты на эксплуатацию снижаются.

Аналогичная картина получается и при применении эмульсий нефтепродуктов в топках котлов малой мощности (стационарных, судовых). В большинстве случаев температура уходящих газов у такого рода котлов колеблется в пределах 520–600 °С, а коэффициент избытка воздуха обычно поддерживается на уровне 1,2–1,25, тогда как при сжигании эмульсии коэффициент избытка воздуха можно уменьшить до 1,10 при той же полноте сгорания топлива, что в свою очередь и позволяет достигнуть такого же к.п.д. котла, как и при сжигании чистых нефтепродуктов.

В настоящее время эмульгированные жидкие нефтепродукты широко используются не только в крупных котельных агрегатах электростанций и котлах средней мощности производственных предприятий, но даже и в отопительных котлах [7].

1.9.2 Применение эмульсий нефтепродуктов в плавильных и нагревательных печах

Жидкое топливо, как известно, широко применяется в сталеплавильных и нагревательных печах металлургических и машиностроительных заводов.

Несмотря на все расширяющиеся масштабы использования для этих целей природного газа, жидкое топливо, остается для ряда крупнейших промышленных районов страны основным технологическим топливом горячих цехов металлургических и машиностроительных предприятий. Но даже и тогда, когда основным видом топлива является природный газ, жидкие нефтепродукты

полностью не теряют своего значения, так как в этом случае они используются в качестве резервного топлива.

Для технологических целей горячих цехов металлообрабатывающей промышленности предусматривается отпуск более высококачественных топлив, чем для чисто энергетических целей.

Тем не менее вследствие особенностей жидких высоковязких топлив, а также условий их транспортировки и при эксплуатации плавильных и нагревательных печей нередко приходится сталкиваться с теми же затруднениями, вызываемыми неизбежным обводнением этих топлив. Практика показывает, что содержание воды в нефтепродуктах, поступающих в форсунки печей, достигает 7–10 %, а иногда доходит даже до 15 %. Наибольшие неприятности при применении обводненного топлива испытывает мартеновское производство. Присутствие воды в жидких топливах сверх 4–5 %, как уже отмечалось, может не только затруднять их сжигание, но приводить к нарушению нормального режима технологического процесса. Обводненность топлива, по мнению некоторых специалистов, может отразиться также и на качестве выплавляемого металла, особенно при выплавке высококачественных сталей.

В. И. Явойский в своем исследовании о газовых включениях в сталях [31] указывает, что основными источниками поступления газов в металл являются: шихтовые материалы, газовая среда (атмосфера) печей, раскислители и легирующие присадки.

В свою очередь состав газовой среды плавильной печи определяется двумя факторами: видом сжигаемого топлива и составом окислителя (дутья).

Поскольку процесс сгорания топлива в плавильных печах протекает при коэффициенте избытка воздуха 1,25, относительное влияние окислителя вследствие влажности топлива на состав газовой атмосферы печи остается постоянным. В таком случае формирование печной атмосферы зависит главным образом от вида и состава рабочего топлива.

Обратимся к опыту применению эмульгированных нефтепродуктов на Кулебакском металлургическом заводе им. С. М. Кирова [12].

При переходе плавильных и нагревательных печей на нефтепродукты влажностью свыше 7 % на заводе им. Кирова столкнулись с теми же трудностями, характерными для жидких обводненных топлив, т.е. с неравномерным распределением воды в топливе. Эти трудности вызвали значительное снижение производительности плавильных печей.

Бесперспективность удаления воды из нефтепродуктов обычным отстаиванием, сложность и высокая стоимость установок по обезвоживанию термическим методом, когда качество топлива ухудшается вследствие потери им легкокипящих фракций, вызвали необходимость проверить работу плавильных и нагревательных печей на эмульгированных нефтепродуктах.

Результаты были оценены путем сравнения данных, полученных при работе как на обводнённых нефтепродуктах, превращенном в эмульсию, так и на нефтепродуктах с пониженным содержанием воды. Обработка обводнённых нефтепродуктов с целью превращения их в эмульсию производилась в горизонтальном, одноступенчатом диспергаторе, сконструированном и изготовленном конструкторами завода им. Кирова.

Полученные в производственных условиях результаты по применению влажных нефтепродуктов, превращенных в эмульсию, показали, что работа нагревательных печей в этом случае не ухудшилась, а температура в сварочной зоне даже несколько повысилась (на 35–48 °С) по сравнению с температурой, полученной в той же методической печи, но работавшей на недиспергированных нефтепродуктах.

Наибольший интерес представляют результаты по применению эмульгированных влажных нефтепродуктов в мартеновских печах. Испытание проводилось на 100-тонной печи, работающей на твердой завалке (скрап-процесс). Топливо в топочное пространство подавалось форсунками Мошкарова с воздушным распиливанием при температуре подогрева 85–90 °С.

На первом этапе вследствие трудности обводнения топлива в условиях плавильного цеха испытание проводилось на нефтепродуктах с содержанием воды 4%.

В одном случае нефтепродукты сжигались без какой-либо обработки, а в другом предварительно подвергался обработке в диспергаторе и, следовательно превращался в структурированную систему – эмульсию.

В качестве основного критерия при сравнении результатов работы печи на том и другом топливе была принята температура факела, которая определялась с помощью оптического пирометра. Опыт продолжался в течение 3 дней, измерение температур производилось каждый раз при перекидке клапанов.

После испытаний с чистыми нефтепродуктами мартеновских печей на этом же заводе исследования с эмульсиями нефтепродуктов, причем показатели работы печи на этом топливе сравнивались с показателями работы печи на обычных не эмульгированных нефтепродуктах

Опытные плавки, проведенные в плавильных печах, свидетельствуют показатели, полученные при работе на эмульсиях, не уступают показателям, полученным при работе печей на обычных нефтепродуктах. Это сказывается как на температурах, так и на удельных расходах нефтепродуктов в пересчете на условное топливо. Преимущества предварительного эмульгирования нефтепродуктов сказываются даже и в том случае, когда нефтепродукты имеют низкую влажность, так как и в этом случае вода, уже раздробленная в процессе диспергирования на мельчайшие частицы, также равномерно распределяется по всей массе топлива.

Проведённый ряд испытаний по использованию в мартеновских печах нефтепродуктов с содержанием воды до 10–12% позволили заводу им. Кирова окончательно отказаться от обезвоживания этого топлива, заменив сложный и достаточно дорогой процесс обезвоживания более простым и дешевым – обработкой в скоростном диспергаторе. Более того, на Кулебакском металлургическом заводе им. Кирова даже отстой воды, которые образуются при хранении жидкого топлива и которые, как правило, загрязнены

нефтепродуктами, а по этой причине без предварительной очистки не могут быть спущены в канализацию, добавлялись в чистые нефтепродукты для последующего сжигания их в виде эмульсий.

1.10 Пожаровзрывоопасность нефтяных эмульсий

К важным показателям, характеризующим пожаровзрывоопасность горючих жидкостей в соответствии с ГОСТ 12.1.044-89 ССБТ «Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения» [1], НПБ 23-2001 «Нормы пожарной безопасности. Пожарная опасность технологических сред. Номенклатура показателей» [5], СП 155.13130.2014 «Склады нефти и нефтепродуктов. Требования пожарной безопасности» [4] 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.

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

- группа горючести;
- температура вспышки;
- температура воспламенения.

1.10.1 Группа горючести

Группа горючести – классификационная характеристика способности веществ и материалов к горению.

По горючести вещества и материалы подразделяют на три группы:

- негорючие (несгораемые) – вещества и материалы, не способные к горению в воздухе. Негорючие вещества могут быть пожаровзрывоопасными (например, окислители или вещества, выделяющие горючие продукты при взаимодействии с водой, кислородом воздуха или друг с другом);
- трудногорючие (трудносгораемые) – вещества и материалы, способные гореть в воздухе при воздействии источника зажигания, но не способные самостоятельно гореть после его удаления;
- горючие (сгораемые) – вещества и материалы, способные самовозгораться, а также возгораться при воздействии источника зажигания и самостоятельно гореть после его удаления. Горючие жидкости с температурой вспышки не более 61 °С в закрытом тигле или 66 °С в открытом тигле, зафлегматизированных смесей, не имеющих вспышку в закрытом тигле, относят к легковоспламеняющимся. Особо опасными называют легковоспламеняющиеся жидкости с температурой вспышки не более 28 °С.

1.10.2 Температура вспышки

Температура вспышки – наименьшая температура конденсированного вещества, при которой в условиях специальных испытаний над его поверхностью образуются пары, способные вспыхивать в воздухе от источника зажигания; устойчивое горение при этом не возникает.

Вспышка - быстрое сгорание газопаровоздушной смеси над поверхностью горючего вещества, сопровождающееся кратковременным видимым свечением.

Значение температуры вспышки следует применять для характеристики пожарной опасности жидкости, включая эти данные в стандарты и технические условия на вещества.

1.10.3 Температура воспламенения

Температура воспламенения – наименьшая температура вещества, при которой в условиях специальных испытаний вещество выделяет горючие пары и газы с такой скоростью, что при воздействии на них источника зажигания наблюдается воспламенение.

Воспламенение – пламенное горение вещества, инициированное источником зажигания и продолжающееся после его удаления.

Значение температуры воспламенения следует применять при определении группы горючести вещества, оценке пожарной опасности.

1.11 Методы экспериментального определения температуры вспышки и воспламенения жидкостей в открытом тигле

В соответствии с [1] метод экспериментального определения предпочтителен и является обязательным, если отсутствует апробированный расчетный метод, а также если точность или область применения расчетных методов не удовлетворительна.

1.11.1 Методы экспериментального определения температуры вспышки жидкостей 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 6), выполненный из коррозионностойкого материала; устройство для нагрева тигля (рисунок 7), 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.

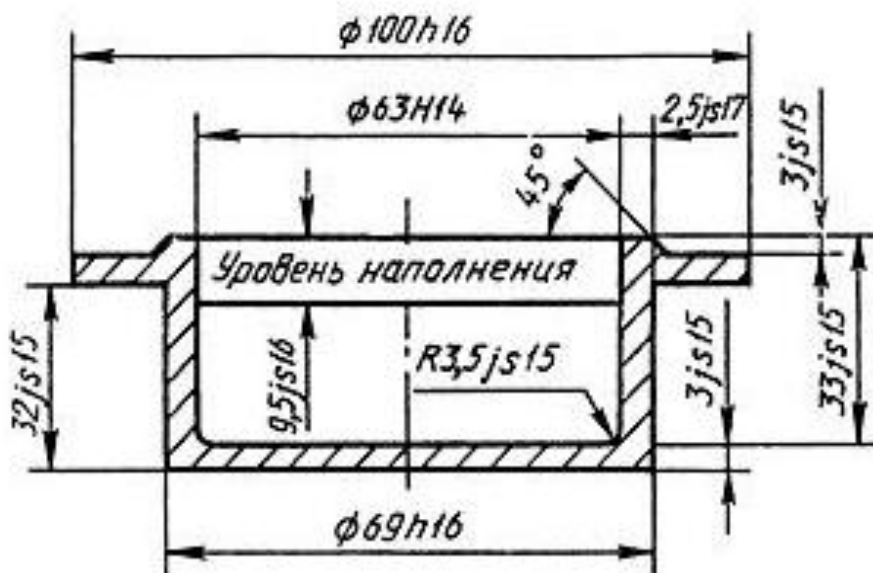


Рисунок 6 – Схема тигля с внутренним указателем уровня заполнения

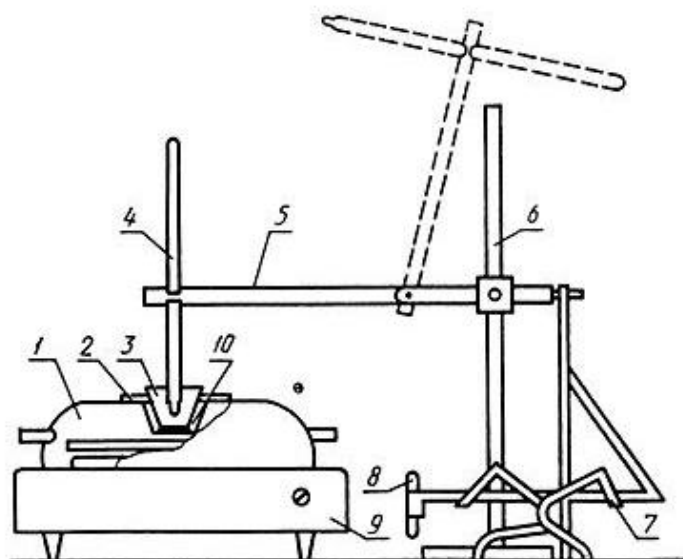


Рисунок 7 – Схема установки для определения температуры вспышки и
воспламенения

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

Образец жидкости, имеющей температуру вспышки ниже $79\text{ }^{\circ}\text{C}$, охлаждают до температуры, которая на $28\text{ }^{\circ}\text{C}$ меньше предполагаемой температуры вспышки. Образцы вязких жидкостей предварительно нагревают до достаточной текучести, но не более чем до температуры, которая на $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 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, значение температуры вспышки которых приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Значения температуры вспышки стандартных образцов ГСО

Индекс и номер стандартного образца	Температура вспышки	Абсолютная погрешность
ТОТ-1-1	74	3
ТОТ-2-1	103	3
ТОТ-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 1.

$$\Delta t = 0,27 \cdot (101,3 - P_a), \quad (1)$$

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 [2] и санитарно-гигиеническим требованиям по ГОСТ 12.1.005 [3].

1.11.2 Метод экспериментального определения температуры воспламенения жидкостей в открытом тигле

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 [2] и санитарно-гигиеническим требованиям по [3].

Выводы по первой главе

Исследован процесс образования нефтяной эмульсии, основные физико-химические свойства эмульсий, методы приготовления нефтяных эмульсий в лабораторных условиях, а также различные факторы влияющие на образование нефтяных эмульсий. Рассмотрены экспериментальные методы определения пожароопасных показателей: температуры вспышки, температуры воспламенения, группы горючести. Рассмотрен принцип работы установки по определению пожароопасных показателей нефтяной эмульсии.

2 ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Объект и предмет исследования

Добыча и переработка нефти и нефтепродуктов составляет основу современной промышленности, без развития которой невозможен прогресс человеческого общества. Нефть и её производные используют не только в качестве топлива, но и очень ценного вида сырья, на базе которого производят различную продукцию для нужд потребителя. Однако процесс переработки и хранения нефти, на производстве, зачастую сопровождается большими потерями, что связано с несовершенством современных технологий и износом используемого оборудования.

Наиболее частыми причинами утечки нефти на производстве являются отсутствие герметичности резервуаров для хранения, неисправность запорной арматуры, нарушение технологического процесса производства. При утечке из емкостей и оборудования нефтепродукты попадают на полы производственных цехов и складов. Далее нефтепродукты удаляются с помощью специального оборудования, но большой процент нефтепродуктов по ливневым стокам попадает в сточные воды.

При движении нефти в воде происходит их взаимное перемешивание и дробление (рисунок 8). Процесс дробления одной жидкости в другой называют диспергированием. В результате диспергирования одной жидкости в другой образуются эмульсии.

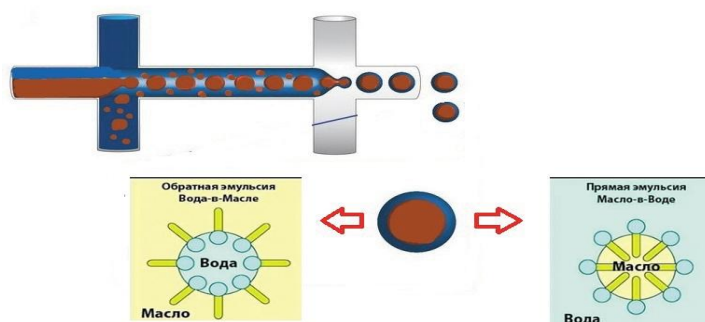


Рисунок 8 – Процесс образования эмульсий в сточных водах

Сочные воды, в составе которых присутствует нефтяная эмульсия, поступают на очистное оборудование для последующего обезвреживания и очистки, но ввиду несовершенства используемых технологий и неэффективной очистки, значительный объём, загрязнённых нефтяной эмульсией, сточных вод поступает в водоём. Нефтяные эмульсии, поступающие в водоём, помимо экологической опасности, могут быть и пожароопасными.

В работе объектом исследования будет являться нефтяная эмульсия двух типов:

- масло в воде (М/В);
- вода в масле (В/М).

В рамках данного исследования нами была изучена проблема пожарной опасности нефтяных эмульсий на поверхности воды.

Предметом исследования в данной работе является зависимость между пожарной опасностью нефтяной эмульсии и следующими факторами:

- тип эмульсии;
- толщина эмульсионного слоя;
- толщина слоя воды.

2.2 Характеристика используемых веществ

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

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

Также использовались три вида эмульгаторов:

- №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)).

2.3 Характеристика основных нефтяных фракций

Фракционный состав является важным показателем качества нефтяной эмульсии. 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.

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 Подбор наиболее эффективного эмульгатора

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 300мл 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 9. 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 наблюдения за процессом расслаивания жидкости и определения наиболее подходящего эмульгатора.



Рисунок 9 – 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 10.

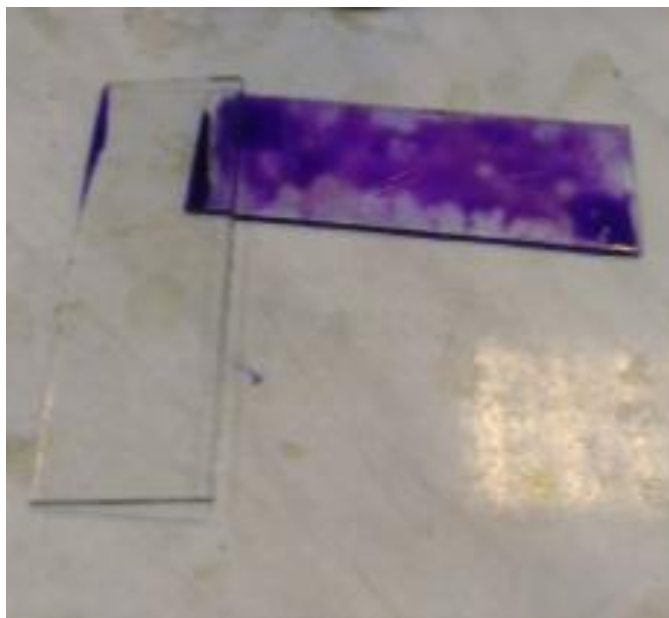


Рисунок 10 – Окрашивание эмульсии типа масло в воде.

При нанесении красителя произошло окрашивание частиц нефти, присутствующих в воде. Это подтверждает, что нижняя жидкость 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 Б А. Данный краситель не растворяется в маслах и нефтепродуктах, но способен раствориться в воде. Результаты эксперимента представлены на рисунке 11.

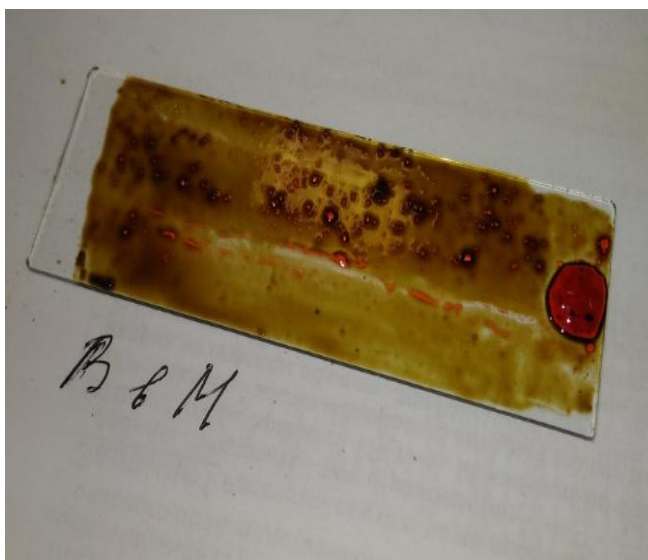


Рисунок 11 – Окрашивание эмульсии типа масло в воде.

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.

2.4.2 Приготовление 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 определённое 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 12).

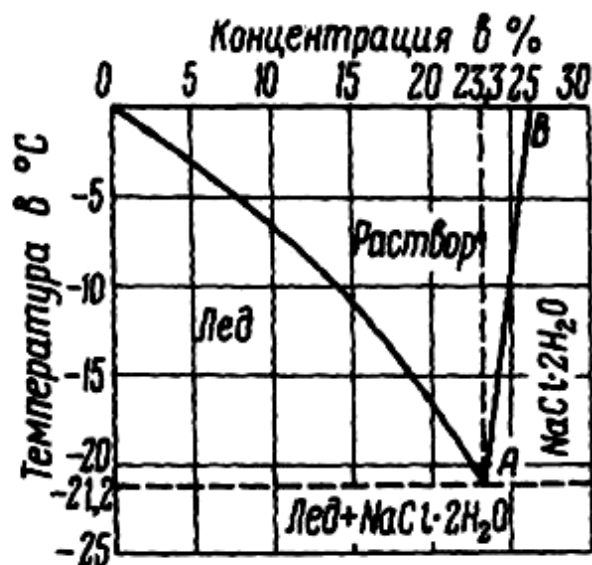


Рисунок 12 – Зависимости температуры смеси от концентрации NaCl

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

Лед был получен путём замораживания дистиллированной воды в морозильной камере. Смешивание компонентов осуществлялось в фарфоровой ступке, представленной на рисунке 13.



Рисунок 13 – Смешивание компонентов охлаждающей смеси

После смешивания охлаждающая смесь была помещена в теплоизолирующую емкость, представленную на рисунке 14.



Рисунок 14 – Емкость с охлаждающей смесью

Охлаждающая смесь использовалась сразу после приготовления, так как по прошествии времени, она теряет свои свойства.

2.5 Определение показателей пожароопасности нефтяных эмульсий в зависимости от параметров разлива.

В качестве исследуемых образцов выступали следующие эмульсии:

- эмульсия нефти №1 (М/В);
- эмульсия нефти №1 (В/М);
- эмульсия нефти №2 (М/В);
- эмульсия нефти №2 (В/М);
- эмульсия нефти №3 (М/В);
- эмульсия нефти №3 (В/М).

Для определения показателей пожароопасности нефтяных эмульсий в зависимости от параметров разлива были рассмотрены следующие системы:

- монослойная система;
- двухслойная система.

2.5.1 Определение показателей пожароопасности нефтяных эмульсий в монослойной системе.

Для исследования влияния типа нефтяной эмульсии на пожароопасные свойства была рассмотрена монослойная система, представленная на рисунке 15.

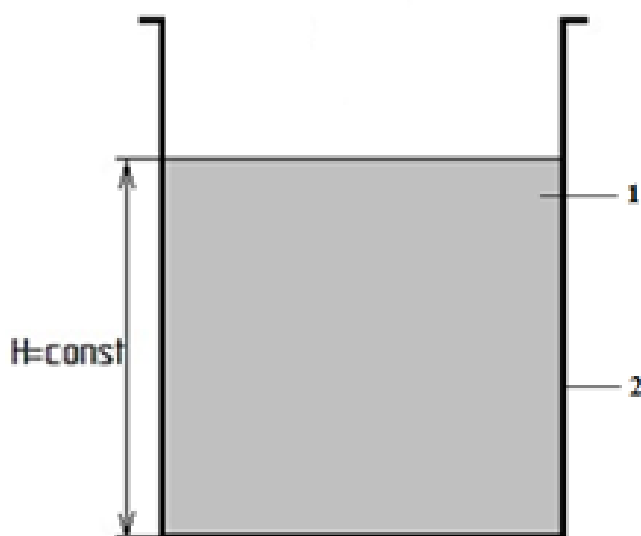


Рисунок 15 – Схема монослойной системы

1 – нефтяная эмульсия; 2 – металлический тигель.

Определение температуры вспышки и воспламенения осуществлялось в соответствии с методикой, представленной в разделе 2.

Для проверки пригодности аппарата была осуществлена проверка температуры вспышки по стандартным образцам ГСО 4407-89-4409-89. Полученные результаты были сравнены с результатами, указанными [1]. В результате сравнения были сделаны выводы о пригодности аппарата.

Так как для различных видов нефти температурные диапазоны вспышки и воспламенения колеблются в пределах от минус 30 до 80 °С, а для полученных эмульсий в нормативных документах значения температур вспышки и воспламенения отсутствуют, нами был проведён эксперимент для

приблизительного определения температурных диапазонов вспышки и воспламенения для имеющихся образцов эмульсий.

Для этого образец нефтяной эмульсии наливался в металлический тигель, а тигель вместе с образцом помещался в устройство для нагрева. В образец нефтяной эмульсии 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 6 образцов эмульсии. Те образцы эмульсии 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 [1], со скоростью 5 °С/мин. Газовую горелку к исследуемому образцу эмульсии 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 нефтяной эмульсии, была проведена вторая стадия эксперимента. Нагрев образца нефтяной эмульсии начинался с температуры, которая была ниже предварительной температуры вспышки на 10 °С. Скорость с которой осуществлялся нагрев была равна 1 °С/мин. После достижения температуры вспышки, нагрев образца эмульсии проводился до температуры, которая была ниже на 5 градусов предварительной температуры воспламенения, далее нагрев проводился со скоростью 1 °С/мин. После получения температуры воспламенения образца эмульсии вторая стадия эксперимента была окончена.

Для большей точности полученных данных с каждым образцом нефтяной эмульсии 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 [1] была принята поправка на атмосферное давление по формуле 1. Результаты эксперимента были записаны в таблицу.

Для образцов эмульсий, 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 ёмкость с нагревательной смесью был опущен термометр (рисунок 16).

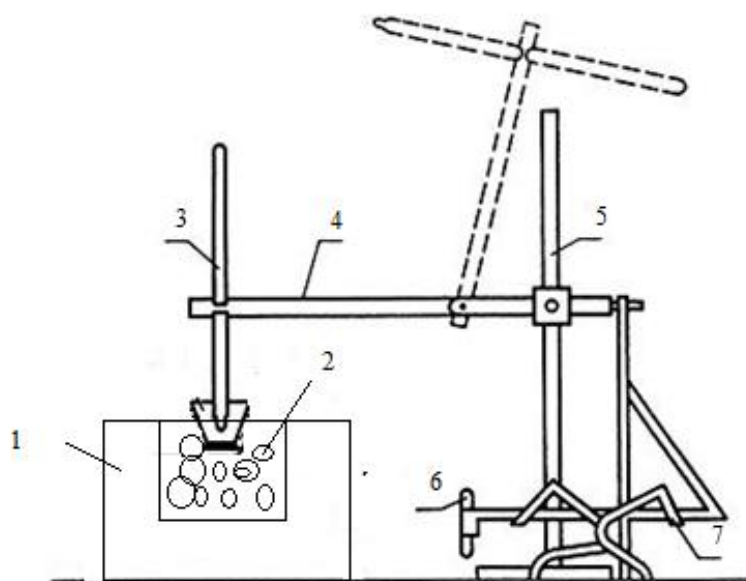


Рисунок 16 – Схема установки для определения температуры вспышки и воспламенения с охлаждающей емкостью

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

Эксперимент проводился при начальной температуре образца эмульсии – минус 15 °С. Нагрев жидкости происходил естественным путём. Газовую горелку к исследуемому образцу эмульсии 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 нефтяной эмульсии эксперимент был повторён ещё 3 раза. Газовую горелку к исследуемому образцу эмульсии подносили при повышении температуры на 1 °С.

По результатам данных опытов было определено среднее арифметическое значение температур вспышки и воспламенения для каждого образца нефтяной эмульсии. В соответствии с [1] была принята поправка на атмосферное давление по формуле 1. Результаты эксперимента были записаны в таблицу.

2.5.2 Определение показателей пожароопасности нефтяных эмульсий в двухслойной системе с постоянной толщиной слоя воды и меняющейся толщиной слоя эмульсии.

Для исследования температуры вспышки и воспламенения нефтяной эмульсии была рассмотрена двухслойная система представленная на рисунке 16.

При получения слоёв нефтяной эмульсии толщиной от 1 до 4 мм, был вычислен объём жидкости, необходимы 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.

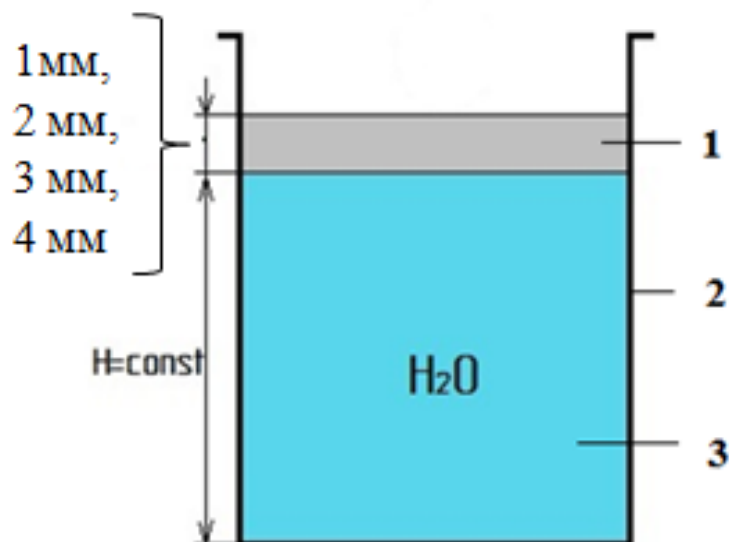


Рисунок 17 – Схема двухслойной системы с постоянной толщиной слоя
ВОДЫ

1 – нефтяная эмульсия; металлический тигель; 3 – слой воды постоянной
толщины.

Для проведения эксперимента в тигель наливалась вода с постоянной толщиной слоя 30 мм затем, по шпателю, для равномерного распределения жидкости по поверхности, наливалась нефтяная эмульсия слоем 1 мм. Температура вспышки и воспламенения для образца нефтяной эмульсии 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 эмульсиями следующих образцов:

- эмульсия нефти №1 (В/М);
- эмульсия нефти №2 (В/М);
- эмульсия нефти №3 (В/М).

Результаты эксперимента были записаны в таблицу.

2.5.3 Определение показателей пожароопасности нефтяных эмульсий в двухслойной системе с меняющейся толщиной слоя воды и постоянной толщиной слоя эмульсии.

Для исследования влияния меняющейся толщины слоя воды на температуру вспышки и воспламенения нефтяных эмульсий была рассмотрена двухслойная система с постоянной толщиной слоя нефтяной эмульсии и меняющейся толщиной слоя воды, представленная на рисунке 18.

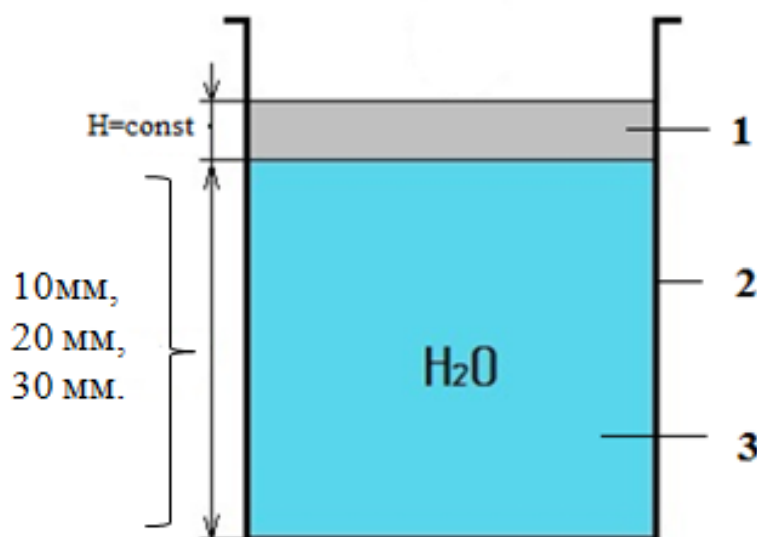


Рисунок 18 - Схема двухслойной системы с меняющейся толщиной слоя воды

1 – нефтяная эмульсия; 2 – металлический тигель; 3 – слой воды.

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. образовывала 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 эмульсия слоем 3 мм. Температура вспышки

и воспламенения для образца нефтяной эмульсии 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.

Эксперимент был повторён для слоёв воды толщиной 10, 20 и 30 мм, при этом слой нефтяной эмульсии оставался постоянным и равнялся 3 мм. Эксперимент был проведён с нефтяными эмульсиями следующих образцов:

эмульсия нефти №1 (В/М);

эмульсия нефти №2 (В/М);

эмульсия нефти №3 (В/М).

Результаты эксперимента были записаны в таблицу.

3 ОЦЕНКА ПОЖАРНОЙ ОПАСНОСТИ НЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ

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

- группа горючести;
- температура вспышки;
- температура воспламенения.

3.1 Результаты исследований монослойной системы

3.1.1 Зависимость между пожарной опасностью и типами нефтяных эмульсий

Исследование зависимости пожарной опасности нефтяных эмульсий от их типов было проведено путём сравнения температур вспышки и воспламенения для чистых нефтяных эмульсий двух типов в монослойной системе. Результаты исследования представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Температуры вспышки и воспламенения нефтяных эмульсий в монослойной системе

Наименование нефти	Тип эмульсии	Т вспышки °С	Т воспламенения °С
Нефть №1	М/В	>100	>100
	В/М	56	81
Нефть №2	М/В	>100	>100
	В/М	0	5
Нефть №3	М/В	>100	>100
	В/М	6	28

В результате анализа полученных данных было выяснено, что эмульсии типа масло в воде имеют низкую пожарную опасность, о чём свидетельствуют её температурные диапазоны вспышки и воспламенения. Так как в эмульсиях типа масло в воде низкое содержание нефтепродуктов, то для получения необходимой концентрации паров, при которой может произойти вспышка или воспламенение жидкости, необходим подвод большего тепла.

3.2 Результаты исследования двухслойной системы с постоянной толщиной слоя воды и меняющейся толщиной слоя нефтяной эмульсии

3.2.1 Зависимость температуры вспышки от толщины слоя нефтяной эмульсии.

Для исследования зависимости температуры вспышки от толщины слоя нефтяной эмульсии, был проведён ряд экспериментов в двухслойной системе.

Результаты исследования представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Температура вспышки нефтяной эмульсии в двухслойной системе с постоянной толщиной слоя воды

Наименование эмульсии	Температура вспышки, °С, при толщине слоя, мм			
	1	2	3	4
Эмульсия нефти №1 (В/М)	67	63	60	58
Эмульсия нефти №2 (В/М)	10	7	5	3
Эмульсия нефти №3 (В/М)	24	15	11	8

В результате анализа полученных данных можно сделать вывод о том, что при снижении толщины слоя нефтяной эмульсии температура вспышки увеличивается. Данная тенденция наблюдается для всех исследованных видов нефти. Повышение температуры связано с тем, что при снижении толщины слоя нефтяной эмульсии происходит снижение концентрации паров, необходимой для

вспышки, и для достижения необходимой и достаточной концентрации паров, требуется подвод большего тепла, для испарения большего количества жидкости. Зависимость температуры вспышки от толщины слоя нефтяной эмульсии представлена на рисунке 19.

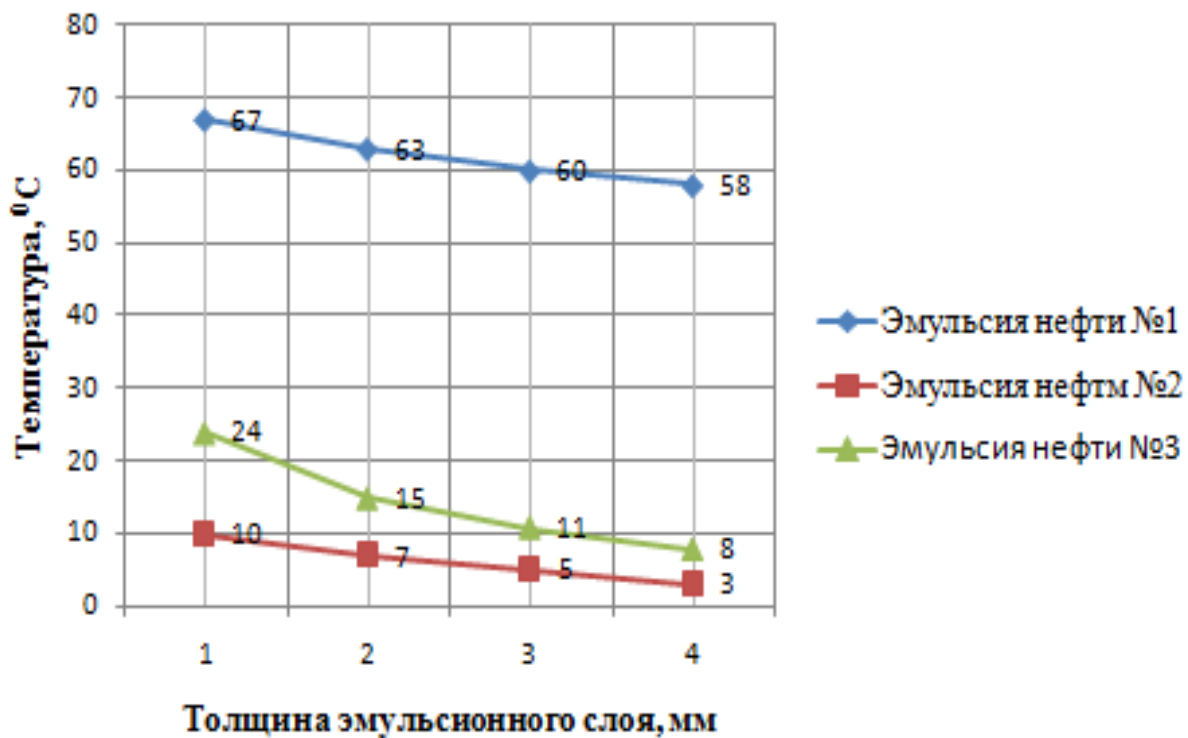


Рисунок 19 – Зависимость температуры вспышки от толщины слоя нефтяной эмульсии

3.2.2 Зависимость температуры воспламенения от толщины слоя нефтяной эмульсии.

Для исследования зависимости температуры вспышки от толщины слоя нефтяной эмульсии, был проведён ряд экспериментов в двухслойной системе.

Результаты исследования представлены в таблице 3.

Таблица 3 - Температура воспламенения нефтяной эмульсии в двухслойной системе с постоянной толщиной слоя воды

Наименование эмульсии	Температура воспламенения, °С, при толщине слоя, мм			
	1	2	3	4
Эмульсия нефти №1(В/М)	>100	>100	91	85
Эмульсия нефти №2(В/М)	19	16	13	10
Эмульсия нефти №3(В/М)	39	36	35	32

На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что при снижении толщины слоя нефтяной эмульсии происходит увеличение как температуры вспышки, так и температуры воспламенения. Разница между значениями температур вспышки и воспламенения объясняется тем, что для воспламенения необходима большая концентрация паров, чем при вспышке и для достижения большей концентрации требуется подвод большего тепла. Зависимость температуры воспламенения от толщины слоя нефтяной эмульсии представлена на рисунке 20.

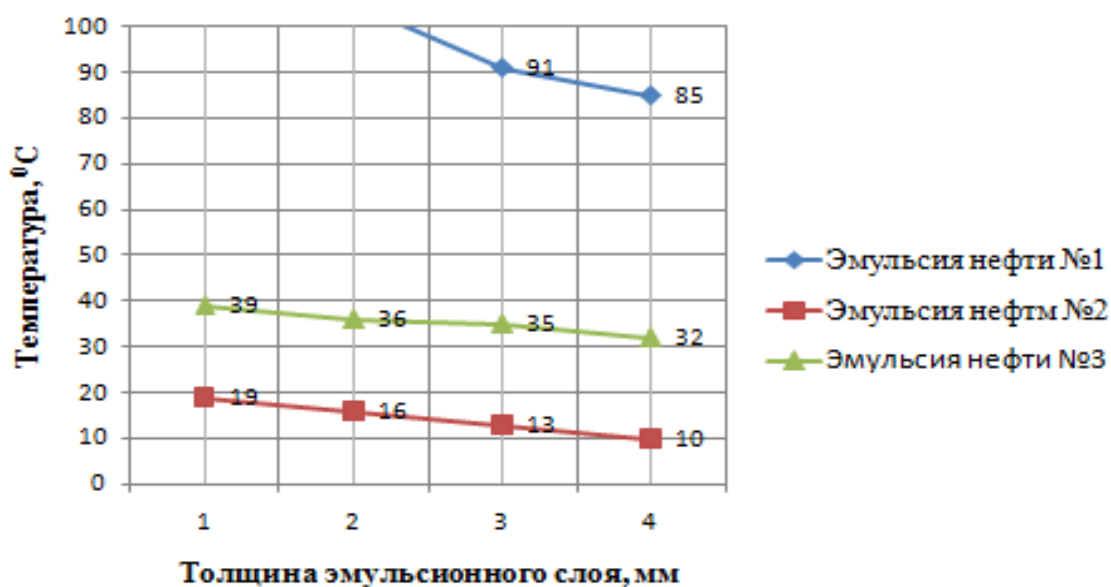


Рисунок 20 - Зависимость температуры воспламенения от толщины слоя нефтяной эмульсии

В результате сравнения температур вспышки и воспламенения, представленных в таблице 4, было выяснено, что при достижении толщины эмульсионной плёнки 4 мм в двухслойной системе, температура вспышки и воспламенения близка к значению температур полученных для эмульсий в однослойной системе. Это говорит о том, что пожарная опасность разлива нефтяной эмульсии слоем 4 мм приблизительно равна пожарной опасности чистой эмульсии.

Таблица 4 – Значения температур вспышки и воспламенения однослойной и двухслойной систем

Наименование эмульсии	Температура вспышки, °С		Температура воспламенения, °С	
	Однослойная система	Двухслойная система	Однослойная система (толщина слоя 4 мм)	Двухслойная (толщина слоя 4 мм)
Эмульсия нефти №1(В/М)	56	58	81	85
Эмульсия нефти №2(В/М)	0	3	5	10
Эмульсия нефти №3(В/М)	6	8	28	32

3.3 Результаты исследования двухслойной системы с постоянной толщиной слоя нефтяной эмульсии и меняющейся толщиной слоя воды

3.3.1 Зависимость температуры вспышки от толщины слоя воды

Для исследования влияния меняющейся толщины слоя воды на температуру вспышки нефтяных эмульсий была рассмотрена двухслойная система с постоянной толщиной слоя нефтяной эмульсии и меняющейся толщиной слоя воды.

Результаты исследования представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Температура вспышки нефтяной эмульсии в двухслойной системе с постоянной толщиной слоя нефтяной эмульсии и меняющейся толщиной слоя воды

Наименование эмульсии	Температура вспышки, °С, при толщине слоя жидкости, мм		
	10	20	30
Эмульсия нефти №1(В/М)	57	59	60
Эмульсия нефти №2(В/М)	2	3	5
Эмульсия нефти №3(В/М)	8	9	11

В результате анализа полученных данных можно сделать вывод о том, что при увеличении толщины слоя воды, температура вспышки также увеличивается. Это объясняется тем, что при увеличении толщины слоя воды происходит увеличение теплоотвода, вследствие чего требуется больший подвод тепла для испарения нефтяной эмульсии и получения необходимой концентрации паров. Зависимость температуры вспышки от толщины слоя воды представлена на рисунке 21.

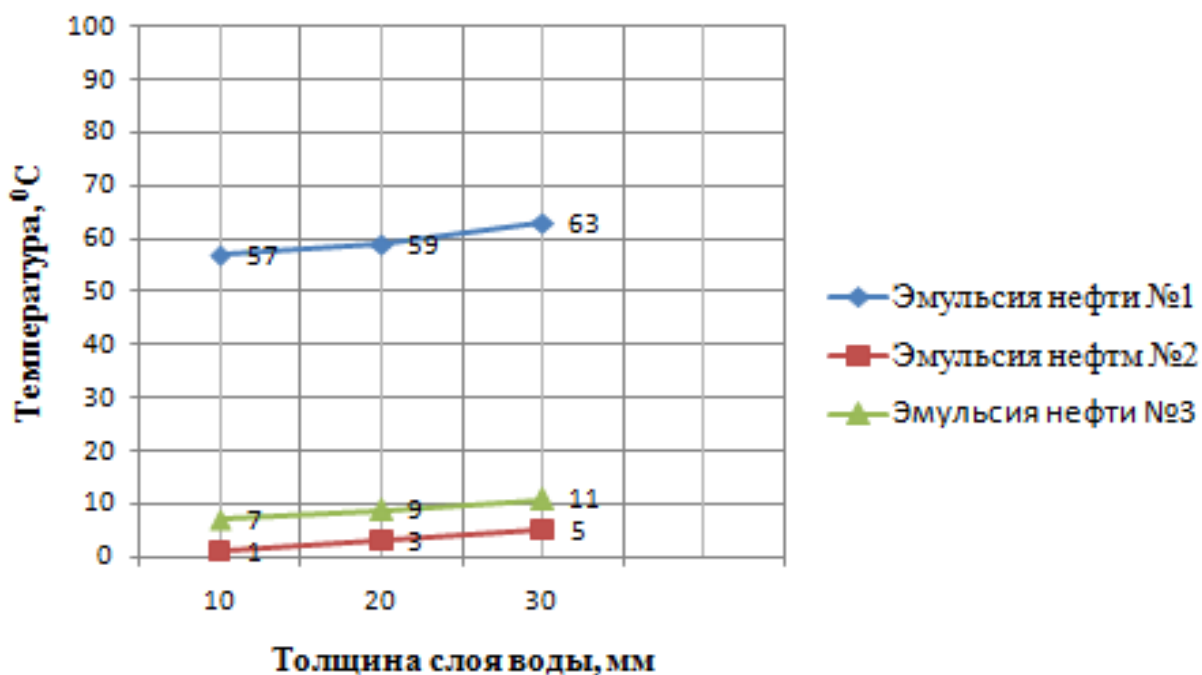


Рисунок 21 – Зависимость температуры вспышки от толщины слоя воды

3.3.2 Зависимость температуры воспламенения от толщины слоя воды

Для исследования влияния меняющейся толщины слоя воды на температуру воспламенения нефтяных эмульсий была рассмотрена двухслойная система с постоянной толщиной слоя нефтяной эмульсии и меняющейся толщиной слоя воды.

Результаты исследования представлены в таблице 6.

Таблица 6 – Температура воспламенения нефтяной эмульсии в двухслойной системе с постоянной толщиной слоя нефтяной эмульсии и меняющейся толщиной слоя воды

Наименование эмульсии	Температура вспышки, °С, при толщине слоя жидкости, мм		
	10	20	30
Эмульсия нефти №1(В/М)	86	88	91
Эмульсия нефти №2(В/М)	9	11	13
Эмульсия нефти №3(В/М)	30	33	35

На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что при увеличении толщины слоя воды, температура воспламенения также как и температура вспышки увеличивается. График зависимости температуры воспламенения от толщины слоя воды представлен на рисунке 21.

В результате сравнения температур вспышки и воспламенения, представленных в таблице 7, было выяснено, что при толщине водного слоя в 10 мм температура вспышки и воспламенения в двухслойной системе близки к значениям температур в монослойной системе. Это говорит о том что при разливе в прибрежной зоне пожарная опасность слоя эмульсии 3 мм будет приблизительно равна пожарной опасности чистой эмульсии.

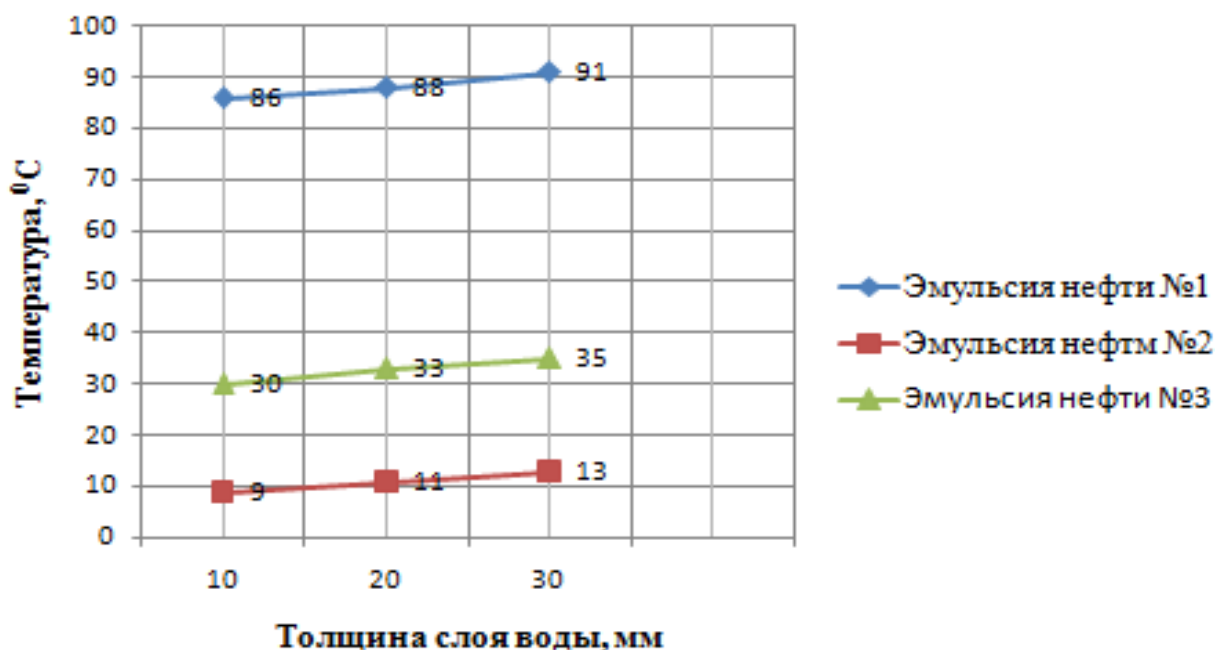


Рисунок 22 – Зависимость температуры воспламенения от толщины слоя ВОДЫ

Таблица 7 – Значения температур вспышки и воспламенения монослойной и двухслойной систем

Наименование эмульсии	Температура вспышки, °C		Температура воспламенения, °C	
	Монослойная система	2-х слойная система	Монослойная система (толщина слоя жидкости 10 мм)	2-х слойная система (толщина на слоя жидкости 10 мм)
Эмульсия нефти №1(В/М)	56	57	81	86
Эмульсия нефти №2(В/М)	0	2	5	9
Эмульсия нефти №3(В/М)	6	8	28	30

3.4 Определение группы горючести нефтяной эмульсии

На основании полученных температур вспышки были определены группы горючести веществ. Так как данные по классификации нефтяных эмульсий в нормативных документах отсутствуют, то их группа горючести определялась по

методике, принятой для чистых нефтепродуктов. Результаты по определению группы горючести представлены в таблице 8.

Таблица 8 – Группы горючести нефтяных эмульсий

Группа горючести	Особо опасные ЛВЖ	ЛВЖ	ГЖ
Температура вспышки, °С	≤28	>28...≤66 (открытый тигель)	>66 (открытый тигель)
Эмульсия нефти №1 (М/В)			+
Эмульсия нефти №1 (В/М)		+	
Эмульсия нефти №2 (М/В)			+
Эмульсия нефти №2 (В/М)	+		
Эмульсия нефти №3 (М/В)			+
Эмульсия нефти №3 (В/М)	+		

Исходя из анализа полученных данных можно сделать вывод, что нефтяные эмульсии типа вода в нефти относятся к особо опасным ЛВЖ, но эмульсия нефти №1 (В/Н) была отнесена к обычным ЛВЖ, так как показала более высокие температуры. Это объясняется тем, что в нефти №1 из которой была приготовлена эмульсия преобладают в основном тяжёлые фракции нефтепродуктов, а для их испарения требуется больший подвод тепла. Все нефтяные эмульсии типа нефть в воде были отнесены к горючим жидкостям, так как показали высокие температуры вспышки и воспламенения.

3.5 Оценка пожарной опасности

Для определения уровня пожарной опасности нефтяных эмульсий была предложена методика качественной оценки пожарного риска нефтяных эмульсий в монослойной системе, представленная в таблице 9, а также нефтяных эмульсий в двухслойной системе, представленная в таблице 10.

Таблица 9 – Оценка риска нефтяной эмульсии в монослойной системе

РИСК	5	4	3	2	1
название	Очень низкий	низкий	средний	высокий	Очень высокий
Т воспламенения, ° С	>50...>90	>30...<50	30...<20	>20...0	<0
МОНОСЛОЙНАЯ СИСТЕМА	Эмульсия нефти №1 (М/В)	Эмульсия нефти №3 (В/М)		Эмульсия нефти №2 (В/М)	
	Эмульсия нефти №2 (М/В)				
	Эмульсия нефти №3 (М/В)				
	Эмульсия нефти №1 (В/М)				
ВРЕМЯ ГОДА	ОСОБЫЕ УСЛОВИЯ	ЖАРКОЕ ЛЕТО	ЛЕТО	ВЕСНА+ОСЕНЬ+ЛЕТО	ЗИМА+ОСЕНЬ

Таблица 10 – Оценка риска нефтяной эмульсии в двухслойной системе

РИСК	5	4	3	2	1
название	Очень низкий	низкий	средний	высокий	Очень высокий
Т воспламенения, ° С	>50...>90	>30...<50	30...>20	<20...0	<0
2-Х СЛОЙНАЯ СИСТЕМА	Эмульсия нефти №1 (В/Н)	Эмульсия нефти №3 (В/Н)		Эмульсия нефти №2 (В/Н)	
	Эмульсия нефти №1(Н/В)				
	Эмульсия нефти №2 (Н/В)				
	Эмульсия нефти №3 (Н/В)				
ВРЕМЯ ГОДА	ОСОБЫЕ УСЛОВИЯ	ЖАРКОЕ ЛЕТО	ЛЕТО	ВЕСНА+ОСЕНЬ+ЛЕТО	ЗИМА+ОСЕНЬ

В результате анализа полученных данных было определено, что как в однослойной, так и в двухслойных системах наибольшую пожарную опасность представляет нефтяная эмульсия, полученная на основе нефти №2 Суторменского месторождения.

Анализ результатов всех проведённых экспериментов показывает, нефтяные эмульсии приготовленные из различных сортов нефти имеют весьма широкий спектр показателей температур вспышки и воспламенения при различных условиях разлива, что обусловлено их фракционным составом и воздействием внешних условий, а это говорит о том, что уровни риска могут быть также различны.

Выводы по третьей главе

На основании полученных результатов и обработки экспериментальных данных, их сравнения с литературной информацией и требованиями стандартов можно сделать следующие выводы:

нефтяная эмульсия типа масло в воде имеет низкую пожарную опасность; с уменьшением толщины слоя эмульсии типа вода в масле, увеличивается как температура воспламенения, так и температура вспышки; при увеличении толщины слоя воды происходит повышение как температуры вспышки, так и температуры воспламенения.

4 СНИЖЕНИЕ ПОЖАРНОЙ ОПАСНОСТИ ВОДОЁМОВ ПУТЁМ ЛИКВИДАЦИИ НЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ

Одним из наиболее эффективных методов снижения пожарной опасности водоемов, это предотвращение попадания в них нефтяных эмульсий в составе сточных вод. В настоящее время существует большое число методов, связанных с очисткой сточных вод от растворённых в них нефтепродуктов и эмульсий. К методом по очистке сточных вод от растворённых нефтепродуктов относятся:

- механические;
- физико-химические;
- биологические;
- электрохимические.

4.1 Механические методы очистки сточных вод от растворённых нефтепродуктов

Механические методы чаще всего реализуются в виде решёток песколовок и отстойников. Они являются малоэффективными для удаления нефтепродуктов из сточных вод. Также для удаления растворённых нефтепродуктов из сточных вод применяют отстойники. Процесс всплытия нефтепродуктов на поверхность является длительным, что показывает малую эффективность при использовании его на предприятии с постоянным оборотом воды. Применяемые для очистки песчаные фильтры требуют промывания и постоянной очистки от примесей, это грозит материальными затратами для предприятия на проведение данных работ, а также потерей времени. Данные методы показывают недостаточную эффективность для удаления растворенных нефтепродуктов из сточных вод.

4.2 Физико-химические методы очистки сточных вод от растворённых нефтепродуктов

Физико-химические методы основываются на сорбционных процессах, протекающих в активном веществе, через которое пропускаются сточные воды предприятия с растворёнными в них нефтепродуктами. К наиболее часто используемым можно отнести насыпной фильтр, который представляет собой ёмкость с помещённым в ней сорбентом, через который пропускают воду с растворёнными в ней нефтепродуктами. Чаще всего такая установка состоит из нескольких рабочих отсеков в которых находятся несколько последовательно расположенных фильтров. К недостаткам такой установки можно отнести то, что работа данных установок периодична и для борьбы с замасливанием фильтров после пропускания через него нефтяных эмульсий производится их периодическая очистка паром с последующим промыванием водой, а для этого требуются дополнительные установки, что грозит дополнительными материальными затратами. Так же существуют фильтры, которые не требуют промывки, а после фильтрации подлежат утилизации с оставшимися на них частицами нефтепродуктов, что так же требует материальных затрат.

4.3 Биологические методы очистки сточных вод от растворённых нефтепродуктов

Для очистки сточных вод от нефтяных эмульсий так же применяются химические и биологические методы. Данный метод является сложным для исполнения, имеет высокую себестоимость и необходимость предварительной очистки от некоторых видов загрязнений, которые несут угрозу биологически активным компонентам.

4.4 Электрохимические методы очистки сточных вод от растворённых нефтепродуктов

В настоящее время проявляется высокий интерес к электрохимическим методам очистки воды от нефтяных эмульсий и растворенных в воде нефтепродуктах. Во многих случаях данные методы оказываются экологически чистыми и не создают повторного загрязнения воды. Установка электрохимической очистки может быть полностью автономна, также не увеличивается минерализация сточных вод и они не требуют больших производственных площадей.

Наибольший интерес проявляется к электрохимической флотации, как к одному из наиболее перспективно развивающихся методов очистки сточных вод производства от нефтяных эмульсий. Особенности данного метода заключаются в том, что он имеет обширную область применения.

Данный метод очистки сточных вод от растворённых нефтепродуктов имеет ряд преимуществ перед традиционными методами:

- обеспечивается присутствие высокодисперсных газовых пузырьков, соизмеримых с размерами частиц извлекаемого загрязнителя;
- имеется возможность регулировки процесса, путём изменения числа газовых пузырьков и их размера;
- возможно одновременное удаление примесей, которые имеют разный фазовый и дисперсный состав;
- обеспечивается значительная скорость процесса очистки.
- присутствует возможность получение водорода, который можно использовать в дальнейшем.

4.5 Аппараты электрофлотационной очистки сточных вод от нефтяных эмульсий

В настоящее время существует много видов аппаратов электрофлотационной очистки сточных вод от нефтяных эмульсий. Недостатком

данных аппаратов является то, что они имеют недостаточную степень очистки сточных вод от нефтяных эмульсий. Большинство аппаратов настроено на определённый режим работы и определённую концентрацию нефтепродуктов, но в реальных условиях часто происходит изменение концентрации веществ в сточных водах (например, при аварийных выбросах). Как правило, очистное оборудование настроенное на очистку строго определенной концентрации стоков и при ее изменении необходимо его перенастраивать. Для устранения указанных недостатков может использоваться электрофлотатор с подъемным механизмом для изменения расстояния между электродами, что позволит регулировать очистку сточных вод, имеющих различную концентрацию. Известен аппарат в котором реализован данный принцип (патент RU 107147 U1, 1/465 (2006/01)). Данный аппарат оснащён подъемным механизмом, что позволяет осуществлять подъем катода в вертикальном направлении. Из литературы известно, что эффективность работы зависит от количества и размера пузырьков газа, а количество пузырьков газа определяется протеканием тока между электродами. Образование пузырьков газа регулируется путём изменения напряжения на электродах, либо изменением расстояния между катодом и анодом. При низких концентрациях растворённых в воде нефтепродуктов требуется относительно небольшая концентрация пузырьков, а при повышенной концентрации растворённых в воде нефтепродуктов требуется большее количество пузырьков газа. Именно этот принцип работы реализуется в данном аппарате. Однако недостатком данного аппарата является то, что анод закреплён и не имеет возможности перемещения в вертикальном направлении, в результате чего между дном аппарата и нижним неподвижным электродом образуется слой жидкости, представленный на рисунке 1, который не очищается. Основной процесс флотации происходит на уровне, на котором расположены электроды, а также выше электродов. Неочищаемый слой находится ниже уровня электродов, это говорит о том, что пузырьки газа не будут проходить сквозь него, а значит очистка данного слоя происходить не будет.

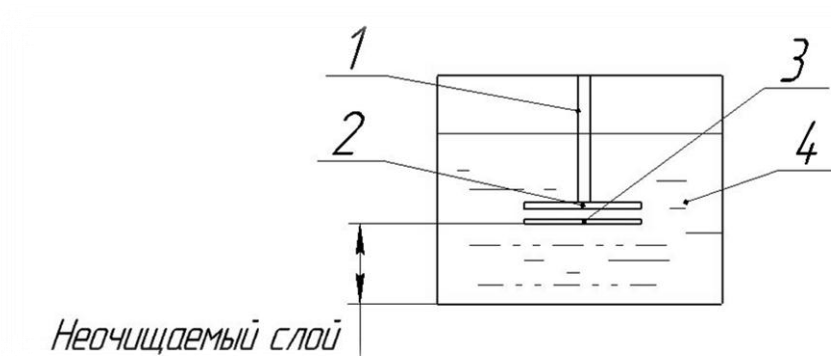


Рисунок 23 – Схема электрофлотатора с одним подвижным электродом

1 – подъемный механизм электрода; 2 – подвижный электрод;

3 – неподвижный электрод; 4 – флотационная камера.

Для повышения степени очистки сточных вод от растворенных нефтепродуктов была предложена усовершенствованная конструкция аппарата электрофлотационной очистки воды от растворенных нефтепродуктов, а именно усовершенствованная конструкция подъемного механизма электродов.

4.5.1 Аппарат электрофлотационной очистки сточных вод от растворенных нефтепродуктов с усовершенствованной конструкцией подъемного механизма

Технический результат достигается благодаря тому, что аппарат оснащён двумя подвижными электродами, которые способны передвигаться в вертикальном направлении как относительно дна, так и относительно друг друга. Данная конструкция подъемного механизма позволяет опускать электроды на самое дно аппарата, сводя к минимуму неочищаемый слой и в результате повышать степень очистки воды. Также возможно одновременное перемещение электродов с заданным между ними расстоянием, что позволяет проводить качественную очистку каждого слоя, не дожидаясь перемешивания.

На рисунке 24 представлена схема электрофлотатора с усовершенствованным подъемным механизмом.

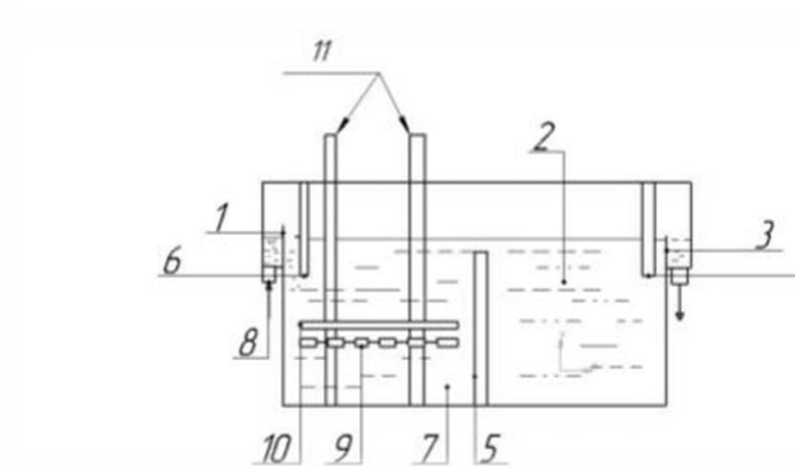


Рисунок 24 – Схема электрофлотатора с подвижным катодом и анодом
 1,3,4,5,6 – перегородки; 2 – камера флотоотстоя; 7 – флотационная камера; 8 – приточная камера; 9 – графитовый анод; 10 – металлический (нерастворимый) катод; 11 – подъёмный механизм электродов.

Сточные воды, содержащие в себе нефтяную эмульсию и растворённые в воде нефтепродукты поступают в приточную камеру 8 из которой через перегородку 1 в камеру для флотации 7, отделённую от флотоотстойника перегородкой 5. В камере 7 происходит процесс электрофлотации. Сточные воды в результате электролиза насыщаются пузырьками газа. Пузырьки газа встречаются с частицами нефти, растворённой в воде, прилипают к ним и в результате флотации всплывают на поверхность в виде пены. Электролиз происходит за счёт однородного электрического поля, которое создаётся между нерастворимым металлическим катодом 10 и графитовым анодом 9. Плотность тока между электродами регулируется за счёт перемещения электродов в вертикальном направлении с помощью реечной передачи 11 относительно друг друга, что позволяет изменять интенсивность выделения пузырьков в зависимости от концентрации растворённых в сточных водах нефтепродуктов, так же перемещение электродов совместно относительно дна позволяет проводить очистку воды по всему объёму камеры и тем самым улучшает качество воды, получаемой на выходе. Благодаря совместному перемещению

электродов по всему объёму сокращается время, затрачиваемое на очистку, это является плюсом данной конструкции. Далее через перегородку 3 вода поступает в камеру водооттока. Перегородки 6 и 4 служат для того, что бы осуществлялось равномерное распределение воды на входе и выходе флотационной камеры.

Пена скопившаяся на поверхности воды может быть удалена различными устройствами – конвейерной лентой со скребками, сжатым воздухом в лоток и т.д. В зависимости от специфики производства выбирается более подходящее устройство.

Данный аппарат может быть автоматизирован и оснащён прибором измерения концентрации нефтепродуктов, который соединён с механизмом, отвечающим за положение электродов. При увеличении концентрации прибор фиксирует показания, отцифровывает их и передает на компьютер. Компьютер в зависимости от концентрации определяет наиболее эффективный режим очистки, далее он передаёт сигнал на механизм, который выставляет электроды в таком положении относительно дна и друг друга, в котором будет осуществляться наиболее эффективная очистка. Это позволяет эффективно очищать сточные воды при различной концентрации нефтепродуктов.

Для обеспечения безопасности работ помещение оборудуется вытяжной вентиляцией, так как при работе аппарата происходит интенсивное выделение водорода. Работа данной вентиляции связана с аппаратом, что бы при его включении происходило автоматическое включение вентиляции.

Таким образом, предлагаемые технические решения позволяют:

- значительно увеличить скорость очистки;
- обеспечивают присутствие высокодисперсных пузырьков, соизмеримых с размерами частиц извлекаемого загрязнителя;
- создают возможность одновременного удаление примесей, которые имеют разный фазовый и дисперсный состав; позволяют произвести автоматизацию процесса.

Вывод по четвёртой главе

Проведён сравнительный анализ методов очистки сточных вод, а так же аппаратов по очистке сточных вод от нефтяных эмульсий. На основании полученных результатов были сделаны следующие выводы:

- наиболее эффективным методом очистки сточных вод от нефтяных эмульсий является электрофлотационный метод очистки;
- большинство аппаратов электрофлотационной очистки имеют недостатки, что сказывается на их производительности и степени очистки

По результатам исследования была разработана действующая модель аппарата электрофлотационной очистки, предназначенного для удаления нефтяных эмульсий, с усовершенствованной конструкцией подъёмного механизма электродов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе магистерской диссертации были изучены процессы образования нефтяной эмульсии, основные физико-химические свойства эмульсий, методы приготовления нефтяных эмульсий в лабораторных условиях, а также различные факторы влияющие на образование нефтяных эмульсий. Рассмотрены экспериментальные методы определения пожароопасных показателей: температуры вспышки, температуры воспламенения, группы горючести. Изучены принцип работы установки по определению пожароопасных показателей нефтяной эмульсии. Рассмотрены производства, на которых нефтяные эмульсии используют в качестве основного и резервного топлива.

Изучены основные характеристики нефтей, использованных для приготовления нефтяных эмульсий. Изучен и опробован процесс приготовления нефтяных эмульсий и охлаждающей смеси, для достижения низких температур. Описаны основные методики проведения эксперимента (получение эффективного эмульгатора, определение температуры вспышки и воспламенения нефтяных эмульсий).

Изучен и опробован принцип действия установки по определению температуры вспышки и температуры воспламенения нефтяных эмульсий.

С помощью экспериментального метода определены основные показатели пожарной опасности нефтяных эмульсий: температура вспышки, температура воспламенения и группа горючести. Было установлено, что нефтяные эмульсии типа нефть в воде имеют низкую пожарную опасность, ввиду незначительного содержания нефтепродуктов, о чем свидетельствовали их температурные диапазоны. Выявлено, что при снижении толщины эмульсионной плёнки, температура вспышки, как и температура воспламенения возрастают. Это говорит о том, что при снижении толщины плёнки снижается концентрация паров, необходимых для воспламенения или вспышки, и для достижения необходимой и достаточной концентрации требуется больший подвод тепла, для испарения нефтяной эмульсии.

Было выяснено, что при достижении толщины эмульсионного слоя 4 мм в двухслойной систем, значения температур приблизительно равны значениям, полученным для монослойной системы. А это говорит о том, что пожарная опасность разлива нефтяной эмульсии слоем 4 мм приблизительно равна пожарной опасности чистой нефтяной эмульсии.

Определено, что с увеличением толщины слоя жидкости происходит увеличение как температуры вспышки, так и температуры воспламенения нефтяных эмульсий. Это связано с тем, что при увеличении толщины слоя жидкости происходит увеличение теплоотвода. И для того, что бы получить необходимую концентрацию паров, требуется больший подвод тепла. Стоит отметить, что при толщине слоя воды в 10 мм в двухслойной системе, значения температур вспышки и воспламенения близки к значениям температур в монослойной системе. А это говорит о том, что при разливе на мелководье или в прибрежной зоне нефтяной эмульсии слоем 3 мм, пожарная опасность будет приблизительно равна пожарной опасности чистой нефтяной эмульсии.

При определении группы горючести нефтяных эмульсий было определено, что нефтяная эмульсия, приготовленная из нефти №2 является особо опасной ЛВЖ, тогда как два других вида эмульсии такого же типа являются обычными ЛВЖ. Это связано с тем, что в нефти №2, которая входит в состав эмульсии, преобладают лёгкокипящие фракции, которые испаряются при более низких температурах.

В результате оценки качественных показателей пожарного риска нефтяных эмульсий, так же было выявлено, что нефтяная эмульсия, приготовленная из нефти №2, а это ещё раз подтверждает её повышенную пожарную опасность.

Анализ результатов всех проведённых экспериментов показывает, что нефтяные эмульсии приготовленные из различных сортов нефти имеют весьма широкий спектр показателей температур вспышки и воспламенения при различных условиях разлива, что обусловлено их фракционным составом и воздействием внешних условий, а это говорит о том, что уровни риска могут быть также различны.

В ходе анализа различных методов удаления нефтяных эмульсий было выявлено, что электрохимические методы являются наиболее эффективными и экологически чистыми. А среди электрохимических методов хорошо зарекомендовал себя электрофлотационный метод очистки. Определено, что предложенный аппарат с усовершенствованной конструкцией, основанный на данном методе, имеет ряд преимуществ перед аналогичными аппаратами, что говорит о его конкурентоспособности.

Анализ данных, полученных в результате исследования, говорит о том что нефтяные эмульсии, как и чистые нефти и другие нефтепродукты имеют высокую пожарную опасность, даже при разливе на поверхности воды. Основным поставщиком нефтяных эмульсий в водоём являются сточные воды различных предприятий. Таким образом, обеспечив хорошую очистку сточных вод, путём внедрения современных усовершенствованных технологий, можно снизить не только экологическую, но и пожарную опасность водоёмов.

ПУБЛИКАЦИИ ПО МАТЕРИАЛАМ ДИССЕРТАЦИИ

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

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

3) Шкерин С.А. Экспериментальное исследование оценки пожарной опасности нефтяных эмульсий / С.А. Шкерин, Г.В. Овчинников, Ю.С. Колоскова, Е.В. Селивёрстова, А.А. Чувашов, А.И. Солатов, 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) Шкерин С.А. Усовершенствование конструкции аппарата электрофлотационной очистки, предназначенного для удаления нефтяных эмульсий / С.А. Шкерин, Г.В. Овчинников, 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) Шкерин С.А. Исследование работы и модернизация установок, используемых для удаления нефтепродуктов с поверхности водных акваторий при их разливе / С.А. Шкерин, Г.В. Овчинников, 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) Шкерин С.А. Характеристика основных проблем, возникающих при разливе нефтепродуктов на поверхности воды / С.А. Шкерин, Г.В. Овчинников, 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) Шкерин С.А. Модернизация конструкции вакуумного сборщика нефтепродуктов с поверхности воды / С.А. Шкерин, Г.В. Овчинников, А.И. Солдатов // Материалы 3-й научной выставки-конференции научно-технических и творческих работ студентов. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2016. – С. 136–139.

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

9) Шкерин С.А. Применение логических методов для оценки эффективности мероприятий, направленных на предотвращение развития аварий / С.А. Шкерин, А.Б. Юлдашев // Журнал «ТехНАДЗОР». – 2015. – Вып. 5. – №11(108). – С. 150–151.

10) Шкерин С.А. Снижение категории пожарной опасности объекта путём применения аварийной вентиляции / С.А. Шкерин, А.Б. Юлдашев // Журнал «ТехНАДЗОР». – 2015. – Вып. 5. – №11(108). – С. 152–153.

11) Шкерин С.А Увеличение расстояния между участками пожарной нагрузки, как эффективный инструмент снижения пожарной опасности объекта / С.А. Шкерин, А.Б. Юлдашев // Журнал «ТехНАДЗОР». – 2015. – Вып. 5. – №12(109). – С. 300–301.

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

13) Шкерин С.А Усовершенствование конструкции аппарата электрофлотационной очистки, предназначенного для удаления нефтяных эмульсий / С.А. Шкерин, Г.В. Овчинников, А.И. Солдатов // Материалы международной научно-практической конференции НИЦ «Поволжская научная корпорация». – Самара: Изд-во ООО «Офорт», 2016. – С. 339–344.

14) Шкерин С.А. Новые устройства для очистки нефтесодержащих сточных вод / С.А. Шкерин, Г.В. Овчинников, 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.

15) Шкерин С.А. Пожарная опасность нефтяной плёнки на поверхности воды / С.А. Шкерин, Г.В. Овчинников, 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.

16) Шкерин С.А. Пожарная опасность нефтяных эмульсий / С.А. Шкерин, Г.В. Овчинников, 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) ГОСТ 12.1.044-89. ССБТ. Пожаровзрывобезопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения. – М.: Изд-во стандартов, 1990. – 143 с.
- 2) ГОСТ Р 12.1.019-2009 ССБТ Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты. – М.: Стандартинформ, 2010. – 35 с.
- 3) ГОСТ 12.1.005-88 ССБТ Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2002. – 71 с.
- 4) СП 155.13130.2014 Склады нефти и нефтепродуктов. Требования пожарной безопасности. – М.: Стандрт, 2014. – 42 с.
- 5) НПБ 23-2001 Нормы пожарной безопасности. Пожарная опасность технологических сред. Номенклатура показателей. – М.: ФГУ ВНИИПО МВД России, 2001. – 15 с.
- 6) Абросимов, А.А. Экология переработки углеводородных систем / А.А. Абросимов – М.:Химия, 2002. – 608 с.
- 7) Афанасьев, Е.С. Факторы стабилизации водонефтяных эмульсий / Е.С. Афанасьев, Е.С Горлов – М.:Альянс, 2004. – 267 с.
- 8) Басарыгин, Ю.М. Осложнение и аварии при бурении нефтяных и газовых скважин / Ю.М. Басарыгин, А.И. Булатов Ю.М. – М.: Недра-Бизнесцентр, 2000. – 679 с.
- 9) Байков, Н.М. Сбор и промысловая подготовка нефти, газа и воды / Н.М. Байков, Г.Н. Позднышев – М.: Недра, 1981. – 142 с.
- 10) Воробьёв, Ю.Л. Предупреждение и ликвидация аварийных разливов нефти / Ю.Л. Воробьёв, В.А. Акимов – М.: Иноктаво, 2005. – 368 с.
- 11) Дерягин, Б.В. Коллоидная химия / Б.В. Дерягин – М.: Политехника, 1940. – 291 с.
- 12) Доброхотов, Н.Н. Использование газа в мартеновских печах / Н.Н. Доброхотов – М.: АН СССР, 1960. – 245 с.

- 13) Клейтон, В. А. Эмульсии, их теории и технические применения / В.А. Клейтон – Л.: Издательство Ленинградского университета, 1950. – 356 с.
- 14) Коледова, Г.И. Эмульсии нефти с водой и их разрушение / Г.И. Коледова – М.: Химия, 1967. – 200 с.
- 15) Коршак, А.А. Запасы, добыча и транспортировка нефти в странах СНГ / А.А. Коршак – Уфа.: ДизайнПолиграфСервис, 2007. – 188 с.
- 16) Левина, Е.Ю. Обзор современных водно-топливных эмульсий / Е.Ю. Левина – М.: Наука центральной России, 2014. – 120 с.
- 17) Мышкин, Е.А. Дезэмульгация и обессоливание нефтей / Е.А. Мышкин – М.: Гостоптехиздат, 1944. – 252 с.
- 18) Мышкин, Е.А. Нефтяные эмульсии / Е.А. Мышкин – М.: Гостоптехиздат, 1945, 129 с.
- 19) Папок, К.К. Химотология топлив и смазочных масел / К.К. Папок – М.: Воениздат, 1981. – 192 с.
- 20) Патин, С.А. Нефть и экология континентального шельфа / С.А. Патин – М.: ВНИРО, 2001. – 247 с.
- 21) Ревелль, П. А. Среда нашего обитания. Загрязнение воды и воздуха / П.А. Ревелль – М.: Мир, 1995. – 296 с.
- 22) Сафиева, Р.З. Физико- химические свойства нефтяных дисперсных систем / Р.З. Сафиева, Л.А. Магадова – М.: РГУ нефти и газа им. И.М.Губкина, 2001. – 60 с.
- 23) Тонкошуров, Б.П. Основы химического дезэмульгирования нефтей / Б.П. Тонкошуров, А.М. Смирнова – Л.: Гостоптехиздат, 1946. – 358 с.
- 24) Филатова, М.А. Нефтяные эмульсии / М.А. Филатова, А.Б. Таубман - Л.: Химия, 1941. – 140 с.
- 25) Фролов, Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы / Ю.Г. Фролов – М.: Альянс, 2004. – 128 с.
- 26) Фукс, И.Г. Основы химотологии. Химотология в нефтегазовом дела / И.Г. Фукс – М.: Политехника, 2004. – 279 с.

27) Хафизов, А.Р. Сбор, подготовка нефти и газа / А.Р. Хафизов – М.: ОАО Издательство «Недра», 2002. – 551 с.

28) Чулков, П.В. Топлива и смазочные материалы: ассортимент, качество, применение, экономия, экология / П.В. Чулков – М.: Политехника, 1995. – 303 с.

29) Шашин, В.С. Нефтяное хозяйство / В.С. Шашин, Г.Л. Максимович – Л.: Химия, 1964. – 231 с.

30) Шерман, Ф.А. Эмульсии / Ф.А. Шерман – Л.: Химия, 1972. – 448 с.

31) Явойский, В.И. Газы в ваннах сталеплавильных печей / В.И. Явойский – М.:Металлургиздат, 1952. – 343 с.