

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»

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ
Заведующий кафедрой БЖД

_____ / А.И. Сидоров /

«__» _____ 2017 г.

Экспериментальные исследования пожароопасности нефтезагрязнений (нефти и бензина АИ-92)

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА
К ВЫПУСКНОЙ КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЕ
ЮУрГУ – 20.03.01.2017.413 ПЗ ВКР

Руководитель работы, доцент

_____ /И.П. Палатинская/

«__» _____ 2017 г.

Автор работы
студент группы П-459

_____ /Ю.С. Колоскова/

«__» _____ 2017 г.

Нормоконтролер, доцент

_____ /А.В. Кудряшов /

«__» _____ 2017 г.

АННОТАЦИЯ

Колоскова Ю.С. Экспериментальные исследования пожароопасности нефтезагрязнений (нефти и бензина АИ-92) – Челябинск: ЮУрГУ, 2017 г., 66 стр., 39 ил., 9 табл., библиогр. список – 46 наим., альбом иллюстраций – 26 листов.

Работа посвящена необходимости исследования пожароопасности нефтесодержащих сточных вод на предприятиях различных отраслей промышленности (нефтеперерабатывающей, машиностроительной и т. д.). Нефтепродукты, широко используемые в промышленности, попадают в значительных количествах в очистные сооружения для дальнейшей очистки и повторного применения для нужд предприятия. Помимо экологических проблем у нефтесодержащих стоков имеется высокий риск возгорания разлившихся на поверхности воды нефтепродуктов и дальнейшее их устойчивое горение.

Наибольшее количество нефтесодержащих стоков имеются на производствах энергетического, нефтедобывающего и нефтеперерабатывающего, машиностроительного комплексов. По данным статистик пожаров предприятия этих комплексов относятся к наиболее пожароуязвимым, имеется высокий риск пожароопасности в нефтесодержащих отстойниках.

					20.03.01.2017.413 ПЗ ВКР			
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>	<i>Экспериментальные исследования пожароопасности нефтезагрязнений (нефти и бензина АИ-92)</i>	<i>Лит</i>	<i>Лист</i>	<i>Листов</i>
<i>Разраб.</i>		Колоскова Ю.С.					3	66
<i>Пров.</i>		Палатинская И.П.				ЮУрГУ		
<i>Н. контр.</i>		Кудряшов А.В.				Кафедра БЖД		
<i>Утв.</i>		Сидоров А.И.						

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	6
1 ЗАГРЯЗНЕНИЕ СТОЧНЫХ ВОД НЕФТЬЮ И НЕФТЕПРОДУКТАМИ И НЕОБХОДИМОСТЬ ИХ ОЧИСТКИ.....	7
1.1 Механический метод.....	9
1.1.1 Процеживание.....	10
1.1.2 Отстаивание.....	10
1.1.3 Фильтрование.....	11
1.1.4 Центрифугирование	12
1.2 Химический метод.....	13
1.2.1 Хлорирование.....	13
1.2.2 Озонирование.....	14
1.3 Биологический метод	14
1.4 Физико-химический метод	15
1.4.1 Сорбция.....	16
1.4.2 Коагуляция	16
1.4.3 Флотация.....	17
1.5 Характеристика загрязнителей сточных вод	20
2 ОЦЕНКА ПОЖАРООПАСНОСТИ ПЛЕНКИ И ЭМУЛЬСИЙ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ	26
2.1 Анализ документов по оценке пожароопасности пленки и эмульсий нефти и нефтепродуктов	26
2.2 Экспериментальная оценка пожароопасности нефтезагрязнений	30
2.2.1 Приготовление композиций	30
2.3 Разделение эмульсий методом визуализации.....	35
2.4 Измерение массовой концентрации прямых эмульсий	36
2.4.1 Средства измерений и реактивы	38
2.4.2 Подготовка к выполнению измерений	40
2.4.3 Подготовка к выполнению измерений	41
2.5 Подбор материалов исследования	44

					20.03.01.2017.413 ПЗ ВКР	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		4

2.6 Подбор оборудования для проведения экспериментов	46
2.7 Обработка и анализ результатов	49
3 АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	53
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	60
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	63

ВВЕДЕНИЕ

Одним из видов стойких загрязнений техногенного характера, создающих экологическую и пожарную опасность, являются нефть и нефтепродукты.

Нефть – горючая маслянистая жидкость от светло-коричневого до темного цвета со специфическим запахом. Она представляет собой смесь около 1000 индивидуальных веществ, из которых большинство (80–90%) – жидкие углеводороды, а остальные – растворенные углеводородные газы (до 10%), минеральные соли, растворы солей органических кислот, механические примеси.

Нефтепродукты – это товарные сырые нефти, прошедшие первичную подготовку на промысле, и продукты переработки нефти, используемые в различных видах хозяйственной деятельности.

Химические элементы нефти и нефтепродуктов из-за своей токсичности являются одними из самых опасных загрязняющих веществ, имеющих высокий риск возгорания.

Не смотря на свою опасность, нефть является «популярным» продуктом в промышленности. Основными потребителями данного продукта являются: энергетическая, машиностроительная, нефтеперерабатывающая и нефтедобывающая промышленности. Эксплуатация нефти связана с образованием огромного количества сточных вод и дальнейший бурный рост добычи нефти приведет к соответствующему увеличению сточных вод, загрязненных нефтепродуктами.

Следовательно с развитием промышленности, прогноз не утешителен в области экологической и пожарной безопасности. И каждый обязан сохранять природу и окружающую среду [1].

Поэтому в дипломной работе рассмотрены методы и способы очистки сточных вод предприятий, проведен теоретический и экспериментальный анализ пожароопасности нефти и нефтепродуктов.

					20.03.01.2017.413 ПЗ ВКР	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		6

1 ЗАГРЯЗНЕНИЕ СТОЧНЫХ ВОД НЕФТЬЮ И НЕФТЕПРОДУКТАМИ И НЕОБХОДИМОСТЬ ИХ ОЧИСТКИ

Сточные воды – воды, отводимые после использования в бытовой и производственной деятельности человека [4].

По источнику происхождения сточные воды различают следующих видов:

- производственные (промышленные);
- хозяйственно-бытовые;
- поверхностные.

Поверхностные стоки образуются при таянии снега, льда, града, отводятся, как правило, через систему ливневой канализации. Так же могут называться «ливневые стоки». Данная категория сточных вод содержит в себе в основном загрязнения минерального происхождения и представляет меньшую пожарную и санитарную опасность, чем производственные и бытовые стоки, поэтому очистка ливневых сточных вод является наименее требовательной процедурой [24].

Хозяйственно бытовые стоки образуются в жилых помещениях, а также в бытовых помещениях на производстве, например, душевые кабины, туалеты. Основными их загрязнениями являются хозяйственно-бытовые и физиологические отходы, а для их сброса действуют специальные правила приема сточных вод в городскую канализацию [24].

Производственные стоки образуются в результате использования воды в технологических процессах, таких как промывание сырья и продукции, охлаждение оборудования и т.д. Они отводятся через систему промышленной канализации.

Состав и количество промышленных стоков могут варьироваться в зависимости от характера конкретного производства (тип предприятия, его мощность), от состава исходной свежей воды, местных условий, и различных условий применения воды в технологическом процессе (схемы водообеспечения и водоотведения промышленных предприятий) [25].

В экономике Российской Федерации ежегодно используется около 62,5 км³ воды [22].

					20.03.01.2017.413 ПЗ ВКР	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		7

На рисунке 1 показана диаграмма общего объема использования водных ресурсов.



Рисунок 1 – Общий объем использования водных ресурсов

Крупные промышленные предприятия используют для технологических нужд как воду из поверхностных источников и артезианских скважин, так и сточные воды, очищенные на своих очистных сооружениях (более 56,3 км³). Структура водопотребления большей части наиболее крупных предприятий показана на рисунке 2.

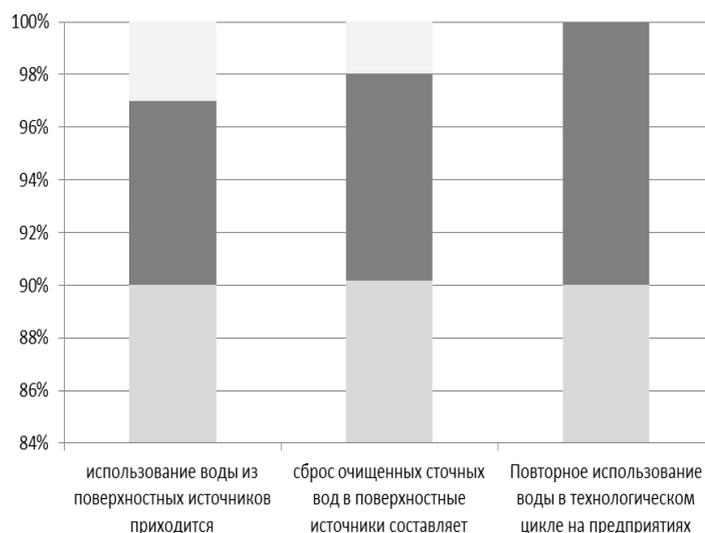


Рисунок 2 – Структура водопотребления

Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата
------	------	----------	-------	------

Промышленные сточные воды могут использоваться в технологическом процессе повторно после того, как была произведена их соответствующая очистка [25].

Методы очистки сточных вод от нефти и нефтепродуктов делятся на механические, химические, физико-химические и биологические. Методы и способы очистки сточных вод представлены на рисунке 3.

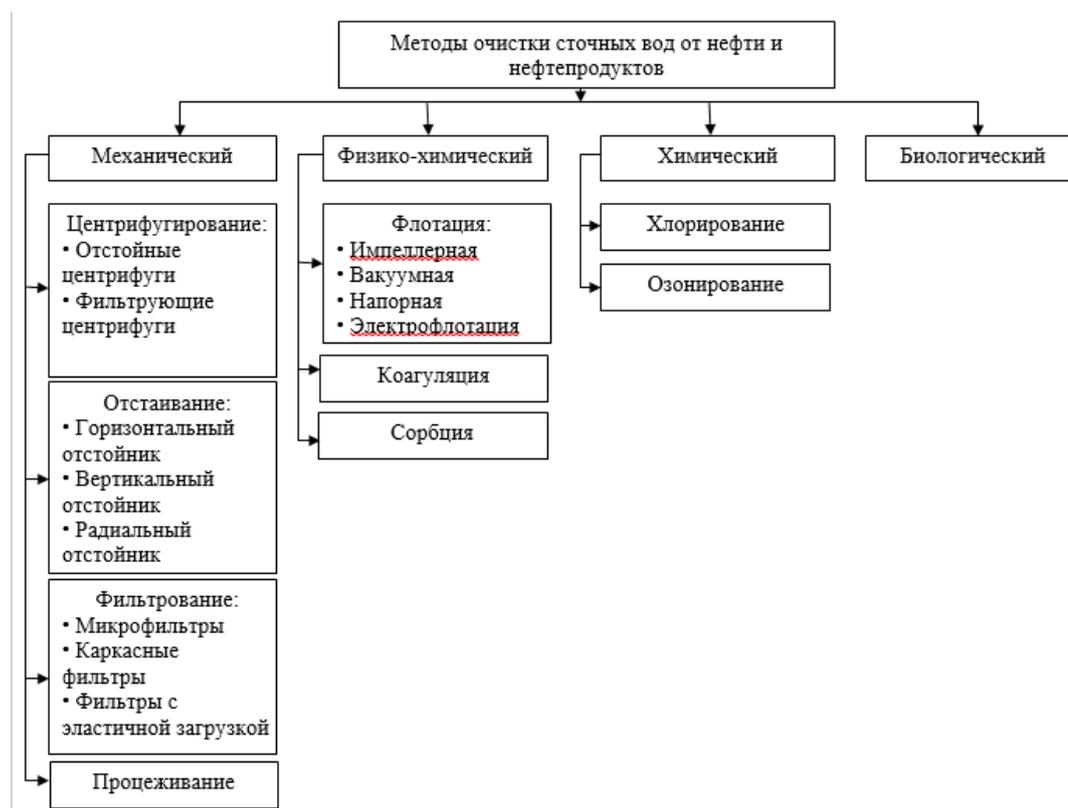


Рисунок 3 – Методы очистки сточных вод от нефти и нефтепродуктов

1.1 Механический метод

В основном всегда первым этапом очистки сточных вод от нефти является механический способ очистки.

Основной задачей является подготовка воды к последующим методам очистки. Этот метод отличается дешевизной, не требует затрат на дорогие реагенты.

Механическая очистка эффективна при небольших объемах стоков и редко применяется как отдельный метод очистки [27].

Схема очистки воды механическим методом представлена на рисунке 5 [27].

Данный метод осуществляется тремя способами: процеживание, отстаивание, фильтрование.

1.1.1 Процеживание

Первым этапом является процеживание сточных вод через огромное количество сит с ячейками разных размеров. Для того чтобы уменьшить нагрузку на очистные сооружения, создать условия для нормальной работы последующих установок тонкой очистки, способные выти из строя при попадании крупных механических включений, необходимо процеживанием удалить легко отделяемые загрязняющие вещества из очищаемой воды. Процеживающие устройства требуют постоянной очистки, но является дешевым способом и прост в применении [27].

1.1.2 Отстаивание

Отстаивание часто применяется для извлечения нефтепродуктов из воды и данный способ прост в эксплуатации.

Отстаивание – это отделение за счет гравитационных сил части загрязнений из воды, вследствие чего частицы опускаются на дно и образуют осадок. Он не требует сложной аппаратуры и дополнительных энергетических затрат. В некоторых случаях необходимо повторное использование отстаивания для получения более эффективного результата [27].

Отстойник является основным сооружением механической очистки сточных вод от нефтепродуктов. Отстойники применяются для задерживания нерастворенных органических загрязнений и делятся на горизонтальные, вертикальные и радиальные.

Горизонтальный отстойник применяется для очистки бытовых и близких к ним по составу производственных сточных вод. Вертикальный отстойник применяется

					20.03.01.2017.413 ПЗ ВКР	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		10

для осветления производственных сточных вод, а также их смесей с бытовыми сточными водами, содержащих грубодисперсные примеси. Радиальный отстойник применяется для очистки бытовых и близких к ним по составу производственных сточных вод.

Также различают отстойники периодического и непрерывного действия.

Отстойники периодического действия – это низкие бассейны, не оснащенные перемешивающими устройствами. Такой аппарат заполняется суспензией, которая остается в покое на определенное время для того, чтобы твердые частицы осели на дно отстойника. Затем слой осветленной жидкости сливают через сифонную трубку, которая расположена выше уровня осевшего осадка. Осадок представляет собой подвижную густую массу или так называемый шлам. Его выгружают через верх отстойника или удаляют через спусковой кран. Для осветления сточных вод, содержащих трудноосаждающиеся вещества, такие как нефть, используют пруды-отстойники, которые занимают значительные площади.

Отстойник непрерывного действия представляет собой невысокий цилиндрический резервуар с плоским днищем и внутренним кольцевым желобом вдоль верхнего края аппарата. Установленная внутри отстойника мешалка с гребками перемещает осаждающийся материал к отверстию для разгрузки. В то же время гребки взбалтывают осадок, способствуя этим более эффективному его обезвоживанию. Осветленная жидкость удаляется через штуцер. А шлам удаляется из отстойника насосом. При удалении осадка теряется большое количество жидкости. Для уменьшения потерь осадок из одного отстойника перемещают в другой для дальнейшего отстаивания.

1.1.3 Фильтрация

Фильтрация – это прохождение сквозь пористый слой фильтрующего материала очищаемой воды, на котором задерживаются частицы нефтепродуктов.

Применяют микрофильтры, каркасные фильтры и фильтры с эластичной загрузкой. В промышленности применяют микрофильтры различных конструкций.

					20.03.01.2017.413 ПЗ ВКР	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		11

Процесс фильтрации происходит только за счет разности уровней воды внутри и снаружи барабана. Полотно сетки не закреплено, а лишь охватывает барабан в виде бесконечной ленты, натягиваемой с помощью натяжных роликов.

При использовании каркасных фильтров в процессе фильтрования воды в фильтрационном материале накапливаются задержанные примеси нефтепродуктов. При этом граница насыщения примесями постепенно перемещается от фронтальной поверхности вглубь фильтрационного материала до тех пор, пока загрязнения не начнут появляться в фильтрате [43].

Для очистки нефтесодержащих сточных вод разработана новая технология с использованием эластичных полимерных материалов, в частности, эластичного пенополиуретана.

Эластичный пенополиуретан характеризуется высокой пористостью, механической прочностью, химической стойкостью и гидрофобными свойствами, что обеспечивает значительную поглощающую способность загрязняющих веществ [43].

Главными недостатками фильтрования являются необходимость постоянной очистки фильтрующих устройств и система очистки занимает большое пространство [27].

1.1.4 Центрифугирование

Центрифугирование – отделение взвешенных частиц в жидкости под действием центробежных сил. Центробежные силы возникают при вращении центрифуги и жидкости в ней.

Центрифугирование для очистки сточных вод от нефтепродуктов используется реже, чем методы осаждения и фильтрования. Это связано с тем, что центрифугирование является процессом энергоемким. Центрифуги бывают отстойные и фильтрующие. В процессах очистки сточных вод фильтрующие центрифуги используют для разделения грубодисперсных систем, отстойные – для

					20.03.01.2017.413 ПЗ ВКР	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		12

разделения труднофильтрующихся тонко- и грубодисперсных суспензий, а также для классификации суспензий по размерам и плотности частиц [22].

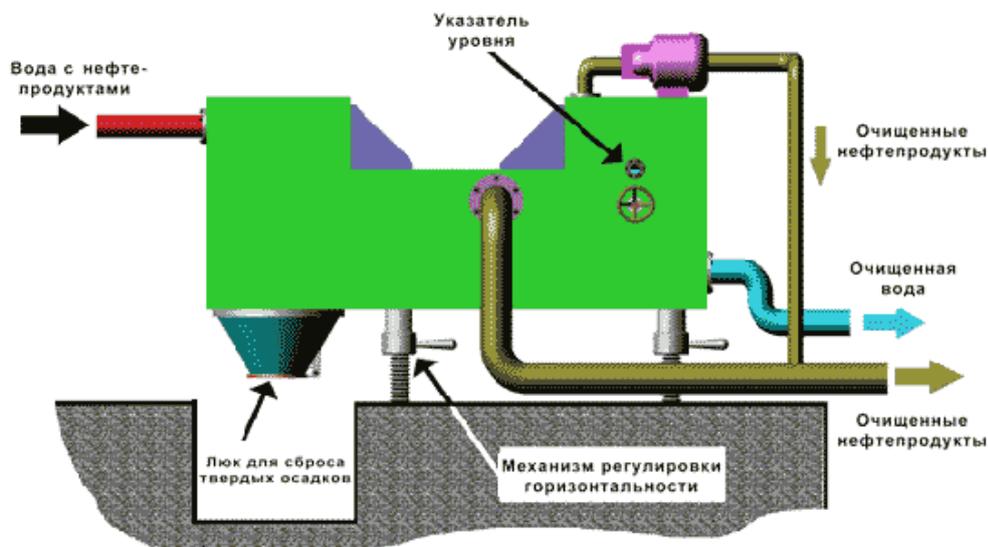


Рисунок 5 – Схема очистки воды механическим методом

1.2 Химический метод

Химическим методом очистки сточные воды подвергают очистке и обезвреживанию сточные воды предприятий, содержащих токсичные примеси (цианиды) или соединения, которые нецелесообразно подвергать очистке другими методами (сероводород, сульфиды) с использованием химических реагентов.

Такие виды сточных вод встречаются в машиностроительной (цехи гальванических покрытий), горнодобывающей (обоганительные фабрики свинцо-цинковых и медных руд), нефтехимической (нефтеперерабатывающие и нефтехимические заводы), целлюлозно-бумажной (цехи варки целлюлозы) и в других отраслях промышленности [43].

Данный метод основывается на реакциях окисления: объединение вещества и кислорода. В процессе окисления изымаются электроны или ионы. Популярными являются хлорирование и озонирование [43].

1.2.1 Хлорирование

					20.03.01.2017.413 ПЗ ВКР	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		13

В процессе хлорирования вода обезвреживается хлором и его соединениями от ядовитых цианидов, а также от органических и неорганических соединений. Удаляются органика и неорганические соединения. Хлор стоек и сохраняет свое действие даже после реакций [27].

Его легко отмерить и легко проследить реакцию, что для химических работ важно. Когда хлор и хлорсодержащие вещества добавляют в воду, то образуется определенный стойкий запах и образуются хлорфенолы, хлороформ, то есть он отлично реагирует и с другими веществами, образуя еще новые соединения, поэтому после обработки хлором, воду всегда приходится проводить дополнительную очистку. При использовании хлора, нужно понимать, что это вещество очень вредное и так просто его не перевезти, и его нужно хранить в соответствии с требованиями, что требует дополнительных затрат [19].

1.2.2 Озонирование

Озон обладает высокой окислительной способностью и при нормальной температуре разрушает многие органические вещества, находящиеся в воде.

При этом процессе возможно одновременное окисление примесей, обесцвечивание, дезодорация, обеззараживание сточной воды и насыщение ее кислородом.

Преимуществом этого метода является отсутствие химических реагентов при очистке сточных вод. Только вот установки для озонирования воды сложно перевозить [43].

Озон вызывает активную коррозию оборудования и трубопроводов и требует использования нержавеющей материалов [23].

1.3 Биологический метод

Нефтедержающие сточные воды, прошедшие механическую очистку, содержат еще достаточно большое количество растворенных нефтепродуктов, а также

					20.03.01.2017.413 ПЗ ВКР	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		14

других органических загрязнений и не могут быть выпущены в водоем без дальнейшей очистки. Наиболее универсален для очистки сточных вод от органических загрязнений биологический метод [27].

Он основан на способности микроорганизмов использовать разнообразные вещества, содержащиеся в сточных водах, в качестве источника питания в процессе их жизнедеятельности. Биологическая очистка превращает органические соединения в безопасные продукты окисления, такие как H_2O , CO_2 , NO_3^- , SO_4^{2-} и другие [43].

Преимущества биологического метода очистки – возможность удалять из сточных вод разнообразные органические соединения, в том числе токсичные, простота конструкции аппаратуры, относительно невысокая эксплуатационная стоимость.

К недостаткам следует отнести высокие капитальные затраты, необходимость строгого соблюдения технологического режима очистки, токсичное действие на микроорганизмы некоторых органических соединений и необходимость разбавления сточных вод в случае высокой концентрации примесей. Схема очистки сточных вод биологическим методом представлена на рисунке 6 [27].

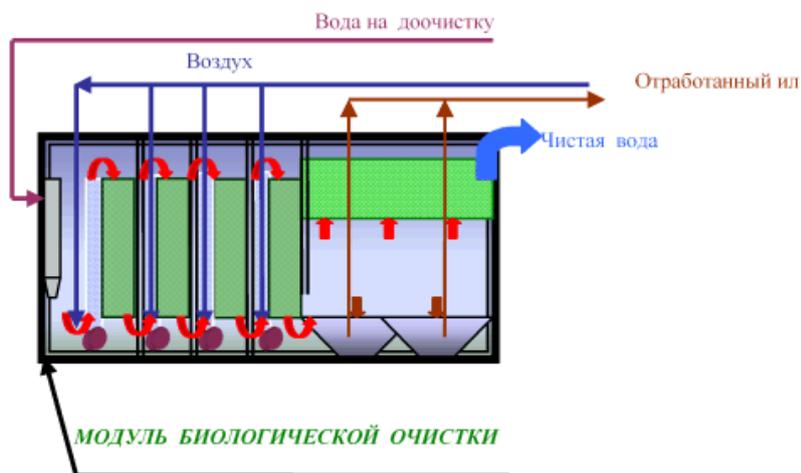


Рисунок 6 – Схема очистки сточных вод биологическим методом

1.4 Физико-химический метод

К физико-химическим методам очистки сточных вод от нефтепродуктов относятся коагуляцию, флотацию и сорбцию. Физико-химическая обработка изымает из

сточной воды тонкодисперсные и растворенные неорганические вещества, разрушает трудноокисляемые и органические соединения [34].

1.4.1 Сорбция

Сорбция представляет собой один из наиболее эффективных методов очистки нефтесодержащих сточных вод от тонкоэмульгированных и растворенных нефтепродуктов и является процессом поглощения вещества из окружающей среды твёрдым или жидким сорбентом.

В качестве сорбентов применяют различные пористые материалы: золу, коксовую мелочь, торф, силикагели, алюмогели, активные глины и др. Эффективными сорбентами являются активированные угли различных марок.

Установки сорбционных фильтров занимают небольшую площадь и надежны и просты в работе [26].

1.4.2 Коагуляция

Коагуляция – это процесс укрупнения дисперсных частиц в результате их взаимодействия и объединения в агрегаты. В очистке вод ее применяют для ускорения процесса осаждения тонкодисперсных примесей и эмульгированных веществ. Коагуляция наиболее эффективна для удаления из воды коллоидно-дисперсных частиц, то есть частиц размером 1–100 мкм. Начинается очистка воды с того, что в воду добавляются активные коагулянты: соли аммония, меди, железа. Вредные вещества выпадают в осадок, после чего удаляются без труда. Главными недостатками метода коагуляционной очистки сточных вод являются значительный объем коагулянтов, большой объем получающегося осадка, сложность его обработки и складирования. Этот метод очистки сточных вод применяется в основном при небольших расходах воды и при наличии дешевых коагулянтов [27, 40, 43].

					20.03.01.2017.413 ПЗ ВКР	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		16

1.4.3 Флотация

Флотация является сложным физико-химическим процессом, заключающимся в создании комплекса частица-пузырек воздуха или газа, всплывании этого комплекса и удалении образовавшегося пенного слоя. Процесс флотации широко применяют при обогащении полезных ископаемых, а также при очистке сточных вод от нефтепродуктов. Сначала образуется пузырек воздуха. Далее обеспечивают взаимодействие частицы и воздушного пузырька, а после они прилипают друг к другу и всплывают на поверхность [13].

Контакты появляются благодаря однонаправленному движению водных и воздушных масс. Примеси разбросаны по всему объему водной массы, а совместное движение их с пузырьками способствует их сближению. Следует строго следить за размером пузырьков: маленькие не ухватят взвешенные частицы, а большие разьедят образовавшиеся пары и перемешивают воду при взрывании. Схема флотации сточных вод представлена на рисунке 7 [27].

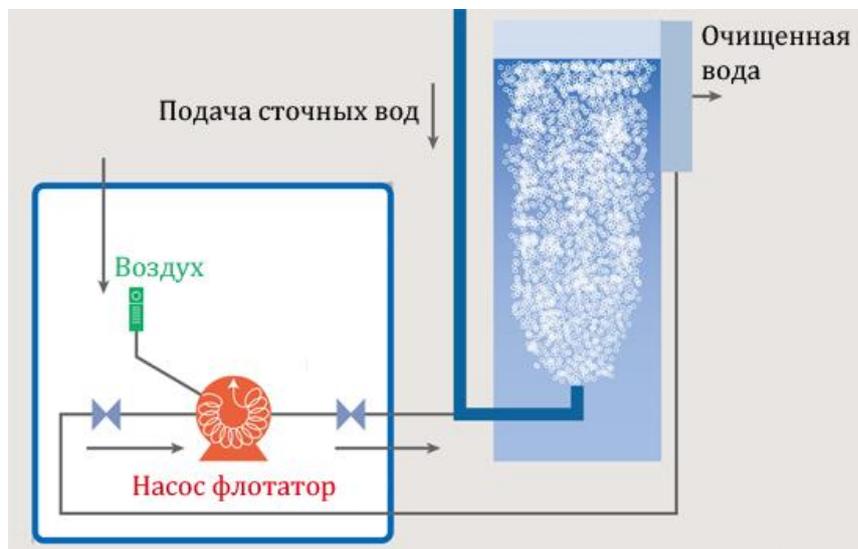


Рисунок 7 – Схема флотации сточных вод

В зависимости от способа получения пузырьков в воде существуют следующие способы флотационной очистки:

- флотация пузырьками, образующимися путем механического дробления воздуха (импеллерная);

- флотация пузырьками, образующимися из пересыщенных растворов воздуха в воде (вакуумная, напорная);
- электрофлотация [27].

Флотаторы импеллерного типа применяют для очистки сточных вод предприятий от нефти, нефтепродуктов и жиров. Их также можно использовать для очистки сточных вод других предприятий [43].

Данный способ очистки в промышленности применяют редко из-за его небольшой эффективности, высокой турбулентности потоков во флотационной камере, приводящей к разрушению хлопьевидных частиц, и необходимости применять поверхностно-активные вещества [41].

Вакуумная флотация основана на понижении давления ниже атмосферного в камере флотатора. При этом происходит выделение воздуха, растворенного в воде.

При таком процессе флотации образование пузырьков воздуха происходит в спокойной среде, в результате чего улучшается агрегирование комплексов частица-пузырек и не нарушается их целостность вплоть до достижения ими поверхности жидкости.

Вакуумные установки сложны в эксплуатации, необходимо сооружать герметически закрытые резервуары. Область применения этого вида флотации ограничена (концентрация загрязнений в сточной воде не должна превышать 250 мг/л [43]).

Напорная флотация выполняется в две стадии: насыщение воды воздухом под давлением и выделение пузырьков воздуха соответствующего диаметра и всплытие взвешенных и эмульгированных частиц примесей вместе с пузырьками воздуха.

Напорные флотационные установки имеют большее распространение, чем вакуумные. Они просты и надежны в эксплуатации.

Для увеличения степени очистки, в воду добавляются коагулянты. К недостаткам напорной флотации сточных вод можно отнести технические сложности, связанные с перекачкой всего объема сточных вод под большим давлением [41].

					20.03.01.2017.413 ПЗ ВКР	Лист
						18
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		

Электрофлотация – наиболее интенсивно развивающийся способ в области очистки нефтесодержащих вод. При электрофлотации извлечение каких-либо веществ из воды осуществляется пузырьками воздуха или смеси углеводородных газов, введенных в воду разными способами. При электрофлотации на электродах, под действием проходящего через них электрического тока, образуются пузырьки кислорода и водорода [45].

Обычно прилипание частиц воздуха или другого газа к извлекаемой какой-либо частице обусловлено неполным смачиванием последней водой, т.е. ее гидрофобностью.

Чем выше гидрофобность извлекаемых примесей, тем больше вероятность их закрепления на пузырьках воздуха.

В связи с этим электрофлотационная очистка сточных вод технологически и экологически эффективна при извлечении примесей, обладающих природной гидрофобностью таких, как нефть и нефтепродукты [45].

В настоящее время электрофлотация является наиболее эффективным, так как позволяет очищать сточные воды от нефти и нефтепродуктов до требований ПДК, прост в эксплуатации, обладает высокой сочетаемостью с другими методами, электрофлотационные установки занимают малые площади. Основным недостатком электрофлотации является большой расход электроэнергии и ее дороговизна.

Данный метод может обеспечить экологическую безопасность предприятий и повысить качество жизни населения.

В Российском химико-технологическом университете им. Д.И.Менделеева проведены опыты по очистке сточных вод от нефти и нефтепродуктов различными методами. Результаты приведены в таблице 1 [45].

Таблица 1 – Показатели очистки сточных вод электрофлотацией (ЭФ), напорной и импеллерной флотацией (НФ, ИФ) и отстаиванием (ОС)

Показатели	Методы разделения жидкой и твердой фаз			
	ЭФ	НФ	ИФ	ОС
Размер пузырьков	5...30 мкм	50...100 мкм	0,5...2 мм	–
Расход электроэнергии, Вт/м ³	20...40	50...60	100...150	50...100

Химическое кондиционирование	НК	ОК+Ф	ОК	НК+Ф
Продолжительность обработки, мин	10...15	30...40	30...40	100...120
Объем, занимаемый осадком, % объема очищаемой воды	0,1...0,2	0,3...0,4	3...5	7...10
Влажность осадка, %	92...95	92...96	92...96	98...99
Эффективность извлечения, %				
взвесей	95...98	90...95	85...90	70...80
эмульсий	90...95	85...90	60...80	50...70

НК – неорганический коагулянт, Ф – флокулянт, ОК – органический коагулянт.

Из таблицы видно, что загрязнения извлекаются значительно быстрее электрофлотацией, чем отстаиванием или флотацией. При этом эффект удаления загрязнений значительно повышается, что следует считать главным преимуществом электрофлотационного метода. Шлам, полученный при электрофлотации, имеет более низкую влажность – 92...95 %, его объем в 50...100 раз меньше, чем объем осадка при отстаивании [45].

1.5 Характеристика загрязнителей сточных вод

По типу основного загрязнителя промышленные стоки делятся на:

- содержащие ионы тяжелых металлов;
- нефтесодержащие;
- вязкозные;
- фенольные;
- окрашенные.

Среди многочисленных вредных веществ, попадающих в воду нефтепродуктам принадлежит одно из первых мест. Примеси нефтепродуктов являются одним из видов загрязнений техногенного характера, делающих воду непригодной для питья и для использования в промышленных целях.

Нефтепродукты (Н и НП) – это товарные сырые нефти, прошедшие первичную подготовку на промысле, и продукты переработки нефти, используемые в различных видах хозяйственной деятельности.

Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата
------	------	----------	-------	------

Нефтесодержащие стоки (НС) – это сточные воды, загрязненными нефтепродуктами и отводимые в водоёмы с территорий промышленных предприятий [20].

Особенностью нефтезагрязнения в сточных водах является вид состояния. В сточных водах нефтепродукты по дисперсному составу могут быть в свободном (грубодисперсном), эмульгированном и растворенном состоянии.

В основной массе нефтепродукты в стоках находятся в свободном (грубодисперсном) состоянии, образуя плавающую на воде масляную пленку или слой [29].

Меньшая часть может оказаться в эмульгированном состоянии, в котором различают 2 типа эмульсий.

Первый тип: дисперсионная среда – вода, а масло – дисперсная фаза, раздробленная в воде в виде отдельных капелек. Такие эмульсии называются эмульсиями типа масло в воде (сокращенно М/В), или прямыми эмульсиями. Второй тип: вода – дисперсная фаза, содержащаяся в виде отдельных капелек в масле, являющемся дисперсионной средой. Такие эмульсии называются эмульсиями типа вода в масле (В/М), или обратными эмульсиями. В нашем случае это эмульсии «вода в нефти» и «нефть в воде» [18].

Расслаиваемость эмульгированного состояния усложняется состав сточной воды. Это объясняется меньшей плотностью нефти по сравнению с водой, которая меняется от 800 до 1000 кг/м³. В зависимости от соотношения плотностей воды и нефти эмульсии бывают:

- трудно расслаиваемые ($\Delta\rho = 0,200\text{--}0,250$ г/см³);
- расслаиваемые ($\Delta\rho = 0,250\text{--}0,300$ г/см³);
- легко расслаиваемые ($\Delta\rho = 0,300\text{--}0,350$ г/см³) [22].

Кроме того сырая нефть значительно различается районами добычи. Распределение ресурсов нефти по регионам России представлено на рисунке 9 [15].

					20.03.01.2017.413 ПЗ ВКР	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		21

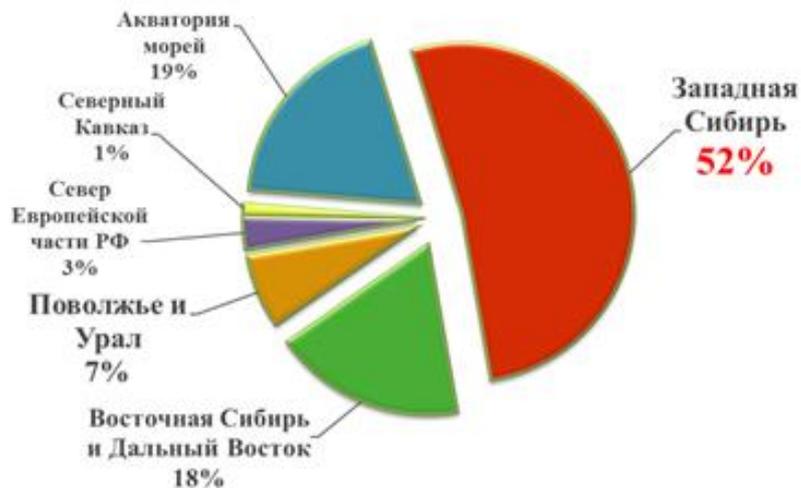


Рисунок 9 – Распределение ресурсов нефти по регионам России

Источники загрязнения воды нефтью и нефтепродуктами представлены на рисунке 8. В общем объеме загрязненных промышленных сточных вод доля стоков, содержащих нефть и нефтепродукты, одна из самых значительных [36, 37].

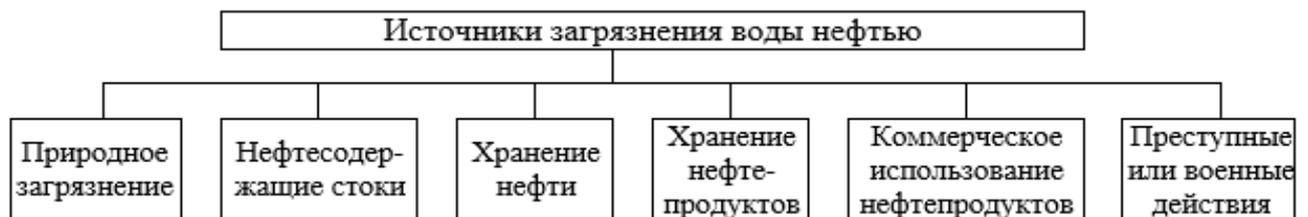


Рисунок 8 – Источники загрязнения воды нефтью и нефтепродуктами

Наибольшее количество нефтезагрязненных стоков наблюдается в следующих отраслях экономики:

- энергетического комплекса, который является одним из основных потребителей природной воды. По экспертным оценкам на их долю приходится до 70% общего промышленного потребления воды, около 90% которой сбрасывается в поверхностные водоёмы в виде сточных вод, в том числе 4% загрязнённых. Нефтезагрязнённые сточные воды, растворы и суспензии возникают при обмывах наружных поверхностей нагрева воздухоподогревателей и водяных экономайзеров котлов, сжигающих сернистый мазут, и др.;

- нефтеперерабатывающей промышленности (до 62% нефтезагрязненных сточных вод), высокое содержание нефтепродуктов в сточных водах которых препятствует их использованию в оборотном водоснабжении. Наибольшую опасность представляют сточные воды электрообессоливающих установок (ЭЛОУ), содержащие до 30–40 г/л нефтепродуктов;

- машиностроительного комплекса.

Это механические, машиностроительные, автомобильные, машино-, тепло- возо- и вагоноремонтные, подшипниковые, авторемонтные, электровозоремонтные заводы, заводы по производству электронного и оптического оборудования, радиозаводы, автохозяйства, депо и т. д. В механических цехах стоки загрязняются СОЖ, минеральными маслами [22].

На этих предприятиях существуют нефтесодержащие пруды-отстойники, применяющиеся для выделения взвешенных загрязнений под действием гравитационных сил за счёт разности плотностей загрязнений и воды, применяющиеся на большинстве предприятий [22].

По времени действия различают отстойники периодического и непрерывного действия. В отстойниках непрерывного действия вода поступает в резервуар, где обрабатывается известью и содой. После этого суспензия направляется в корпус, где находятся несколько ярусов конических перегородок. Каждый ярус такого отстойника работает самостоятельно. Вода после очистки направляется по центральной трубе и выводится из аппарата. Осадок, который накопился на поверхности конических перегородок, сползает и удаляется через патрубок. Собирающийся на дне осадок отводится периодически. В аппаратах периодического действия суспензия заливается и остается в состоянии покоя определенное время, которое нужно для оседания частиц. Затем слой жидкости, который уже осветлен, сливается через штуцера, расположенные выше того уровня, где находится осадок. Осадок, который представляется собой шлам (текучую жидкую массу), перемещают вручную либо через верхнюю часть аппарата [35].

На предприятиях, указанных выше, по данным статистик наблюдается пожарная обстановка повышенной опасности, которая представлена на рисун-

					20.03.01.2017.413 ПЗ ВКР	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		23

ке 10, так как в отстойниках периодического действия часто происходят возгорания верхнего слоя, состоящего нефтяной пленки и эмульгированных органических соединений [2].

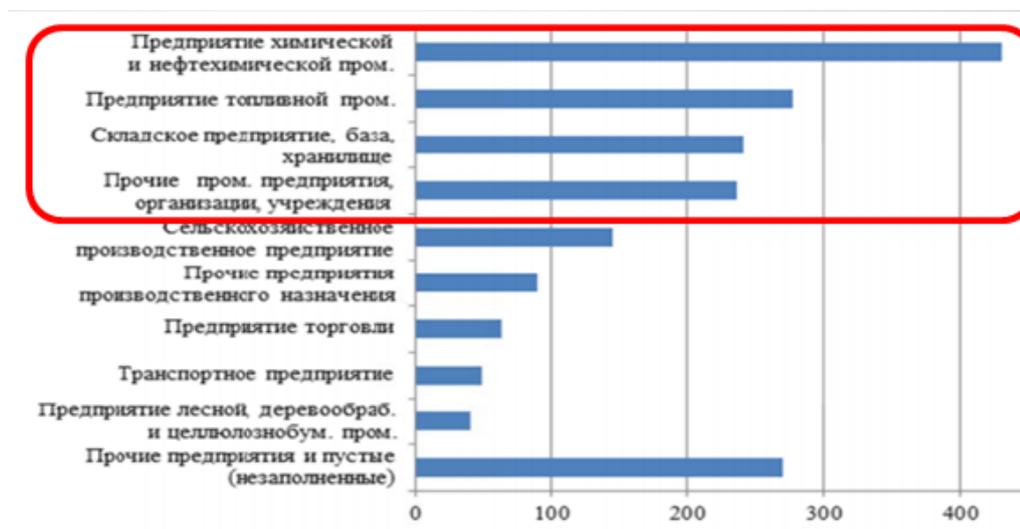


Рисунок 10 – Распределение количества пожаров по типам предприятий с объектами нефтепродуктообеспечения в 2000–2013 году

Загрязнение сточных вод нефтью и нефтепродуктами несет ряд негативных последствий, таких как:

- ухудшение физических и химических свойств воды: вода может поменяться в цвете, вкусе, запахе;
- образование нефтяной поверхностной пленки;
- появление нефтяного осадка на дне водоема;
- невозможность повторного использования воды в технологическом цикле из-за наличия пленки на поверхности, эмульсии.

Помимо экологических негативных последствий, которые активно исследуются, есть еще и множество слабо изученных вопросов пожарной опасности, таких как:

- воспламенение разлившихся на поверхности воды нефти и нефтепродуктов и дальнейшее их устойчивое горение [44].

Выводы по главе 1

										Лист
										24
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата	20.03.01.2017.413 ПЗ ВКР					

Загрязнение сточных вод нефтью и нефтепродуктами представляет не только экологическую, но и пожарную опасность. Поэтому производственные стоки требуют обязательной очистки. В первой главе было рассмотрено огромное количество методов и способов очистки сточных вод от нефтяных загрязнений, среди которых основными являются механический, физико-химический, биологический и химический методы. Они имеют свои преимущества и недостатки. Но все перечисленные методы не могут быть в полной мере совершенными, так как не учитывают, что в сточных водах нефть и нефтепродукты по дисперсному составу могут быть в свободном (грубодисперсном), эмульгированном и растворенном состоянии при разной толщине пленки, что значительно уменьшит эффективность извлечения.

По данным статистик на предприятиях энергетического, нефтеперерабатывающего и машиностроительного комплексов наблюдается обстановка повышенной пожарной опасности, которая отмечается в отстойниках периодического действия, содержащих нефть и нефтепродукты. Поэтому необходимо дальнейшее изучение пожароопасных свойств нефти и нефтепродуктов, которое приведено в следующей главе.

					20.03.01.2017.413 ПЗ ВКР	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		25

2 ОЦЕНКА ПОЖАРООПАСНОСТИ ПЛЕНКИ И ЭМУЛЬСИЙ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ

2.1 Анализ документов по оценке пожароопасности пленки и эмульсий нефти и нефтепродуктов

На начальном этапе исследования с целью оценки пожарной опасности нефти и нефтепродуктов были проанализированы нормативные документы, а также справочная и учебная литература.

Согласно НПБ 23–2001 «Нормы пожарной безопасности. Пожарная опасность технологических сред. Номенклатура показателей» и ГОСТ 12.1.044–89* ССБТ «Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения» существует 22 показателя пожаровзрывоопасности, которые устанавливаются для веществ, находящихся в соответствующем агрегатном состоянии: газ, жидкость, твердые вещества и материалы, пыли.

Исследуемыми веществами являются нефть и нефтепродукты, агрегатным состоянием которых является жидкость.

В рамках своей работы я особо выделила 3 следующих показателя, применимость которых приведена в таблице 2:

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

Таблица 2 – Применяемость показателей для характеристики пожаровзрывоопасности жидкости

Показатель пожарной опасности	Жидкости
Группа горючести	+
Температура вспышки	+
Температура воспламенения	+

Группа горючести – классификационная характеристика способности технологических сред к горению [6, 7].

Результаты оценки группы горючести следует применять при классификации веществ и материалов по горючести и включать эти данные в стандарты и технические условия на вещества и материалы, при определении категории помещений по взрывопожарной и пожарной опасности в соответствии с требованиями норм технологического проектирования, при разработке мероприятий по обеспечению пожарной безопасности [6].

Группа горючести определяется экспериментально. Сущность экспериментального метода определения горючести заключается в создании температурных условий, способствующих горению, и оценке поведения исследуемых веществ и материалов в этих условиях [7].

Температура вспышки – самая низкая температура технологической среды, при которой в условиях специальных испытаний над ее поверхностью образуются пары или газы, способные вспыхивать от источников зажигания, но скорость их образования еще недостаточна для возникновения устойчивого горения [6, 7].

Значение температуры вспышки следует применять для характеристики пожарной опасности жидкости, включая эти данные в стандарты и технические условия на вещества, при определении категории помещений по взрывопожарной и пожарной опасности в соответствии с требованиями норм технологического проектирования, при разработке мероприятий по обеспечению пожарной безопасности [6].

Допускается использовать экспериментальные и расчетные значения данного показателя.

Сущность экспериментального метода определения температуры вспышки заключается в нагревании определенной массы вещества с заданной скоростью, периодическом зажигании выделяющихся паров и установлении факта наличия или отсутствия вспышки при фиксируемой температуре [6].

					20.03.01.2017.413 ПЗ ВКР	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		27

Температура воспламенения – наименьшая температура горючей жидкой или твердой технологической среды, при которой в условиях специальных испытаний вещество выделяет горючие пары или газы с такой скоростью, что после их зажигания возникает устойчивое горение [6, 7].

Значение этого показателя следует применять при определении группы горючести вещества, оценке пожарной опасности оборудования и технологических процессов, связанных с переработкой горючих веществ, при разработке мероприятий по обеспечению пожарной безопасности, а также необходимо включать в стандарты и технические условия на жидкости [6].

Допускается использовать экспериментальные и расчетные значения температуры воспламенения [6].

Сущность экспериментального метода определения температуры воспламенения заключается в нагревании определенной массы вещества с заданной скоростью, периодическом зажигании выделяющихся паров и установлении факта наличия или отсутствия воспламенения при фиксируемой температуре [6].

Проанализировав группы горючести нефти и нефтепродуктов было выявлено 3 классификации, которые представлены на рисунке 11.

НАИМЕНОВАНИЕ	КЛАССИФИКАЦИИ					
I						
	1 КЛАСС		2 КЛАСС	3 КЛАСС	4 КЛАСС	
ГРУППА ГОРЮЧЕСТИ	ЛВЖ			ЛВЖ и ГЖ	ГЖ	
Твспышки, °С	≤ 28		> 28 ... ≤ 45	> 45 ... ≤ 120	> 120	
II						
ГРУППА ГОРЮЧЕСТИ	1 КЛАСС ЛВЖ		2 КЛАСС ЛВЖ		3 КЛАСС ЛВЖ	ГЖ
	Особо опасные		Постоянно опасные			
Твспышки, °С	-18 (закрытый тигль)	-13 (открытый тигль)	>-18 ...23 (закрытый тигль)	>-13...27 (открытый тигль)	> 23...61(закрытый тигль) >27...66 (открытый тигль)	> 61(закрытый тигль) >66 (открытый тигль)
III						
ГРУППА ГОРЮЧЕСТИ	Особо опасные ЛВЖ			ЛВЖ	ГЖ	
Твспышки, °С	≤ 28			> 28 ...≤ 61(закрытый тигль) > 28 ...≤66 (открытый тигль)	> 61(закрытый тигль) >66 (открытый тигль)	

Рисунок 11 – Классификации групп горючести нефти и нефтепродуктов

Согласно первой классификации группы горючести делятся на 4 класса в зависимости от температуры вспышки:

1 класс – ЛВЖ с $T_{\text{вспышки}}(T_{\text{всп}}) \leq 28 \text{ }^\circ\text{C}$;

2 класс – ЛВЖ с $28 < T_{\text{всп}} \leq 45 \text{ }^\circ\text{C}$;

3 класс – ЛВЖ и ГЖ с $45 < T_{\text{всп}} \leq 120 \text{ }^\circ\text{C}$;

4 класс – ГЖ с $T_{\text{всп}} > 120 \text{ }^\circ\text{C}$ [27].

Вторая классификация выявила 3 класса легковоспламеняющихся жидкостей (особо опасные, постоянно опасные, опасные при повышенной температуре) и горючие жидкости [8, 11, 12].

И по третьей классификации группы горючести подразделяются на особо опасные ЛВЖ с $T_{\text{всп}} \leq 28 \text{ }^\circ\text{C}$, ЛВЖ с $28 < T_{\text{всп}} \leq 61 \text{ }^\circ\text{C}$ в закрытом тигле, а в открытом – с $28 < T_{\text{всп}} \leq 66 \text{ }^\circ\text{C}$ и ГЖ с $T_{\text{всп}} > 61 \text{ }^\circ\text{C}$ при закрытом тигле и с $T_{\text{всп}} > 66 \text{ }^\circ\text{C}$ при открытом тигле [6].

Сырая нефть и нефтепродукты относятся к любой из групп ЛВЖ и ГЖ [14].

Но в литературных источниках отсутствует информация о пожароопасности масляных пленок и эмульгированном состоянии. Поэтому объектом моего исследования является:

- один вид сырой нефти (Н) района добычи Ханты-Мансийского автономного округа с нефтеперерабатывающей станции (НПС) «Суторминская», входящей в состав Ноябрьского управления магистральных нефтепроводов (УМН);

- один вид нефтепродукта (НП) – бензин «Лукойл» АИ-92;

С ними были созданы следующие композиции:

- эмульсии: прямая (вода в масле) и обратная (масло в воде);

- масляные пленки: Н на воде и НП на воде;

- масляные пленки прямых и обратных эмульсий на воде.

В процессе исследования была проведена экспериментальная оценка температур вспышки и воспламенения.

										Лист
										29
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата	20.03.01.2017.413 ПЗ ВКР					

2.2 Экспериментальная оценка пожароопасности нефтезагрязнений

На данном этапе были подготовлены условия для проведения экспериментов и проведены сами опыты.

2.2.1 Приготовление композиций

Эмульсии представляют собой дисперсные системы двух жидкостей, не растворимых или малорастворимых друг в друге, находящихся во взвешенном состоянии в виде мелких капель (глобул) [30].

Жидкость, в которой распределены глобулы, называются дисперсной средой, а вторая жидкость, распределенная в дисперсной среде, – дисперсной фазой [31].

Условием образования дисперсной системы является практически полная или частичная нерастворимость вещества дисперсной фазы в среде, и в системе должен присутствовать стабилизатор, который в этом случае называется эмульгатором. Поэтому вещества, образующие различные фазы, должны сильно различаться по полярности. Наибольшее распространение получили эмульсии, в которых одной из фаз является вода. В этих случаях вторую фазу представляет неполярная (или малополярная) жидкость, называемая в общем случае маслом. В нашем случае – это нефть [21].

По характеру дисперсной фазы и дисперсной среды различают эмульсии двух типов, которые схематично представлены на рисунке 12:

- Эмульсии первого рода или прямые (неполярная жидкость в полярной) – нефть размещается в виде мелких капель в воде («масло в воде»);
- Эмульсии второго рода или обратные (полярная жидкость в неполярной) – вода размещается в виде мелких капелек в нефти («вода в масле») [16].

					20.03.01.2017.413 ПЗ ВКР	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		30

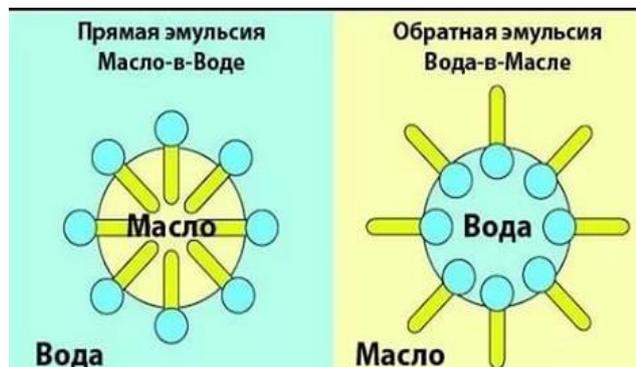


Рисунок 12 – Типы эмульсий

Эмульсии, как и все коллоидные и микрогетерогенные системы, агрегативно неустойчивы из-за избытка свободной энергии на межфазной поверхности. Агрегативная неустойчивость эмульсий проявляется в самопроизвольном образовании агрегатов капелек с последующим слиянием (коалесценцией) отдельных капелек друг с другом. В пределе это может приводить к полному разрушению эмульсии и разделению ее на два слоя, из которых один соответствует жидкости, образующей в эмульсии дисперсную фазу, а другой – жидкости, являющейся дисперсионной средой [16].

Агрегативную устойчивость эмульсий характеризуют либо скоростью расслаивания эмульсии, либо продолжительностью существования (временем жизни) отдельных капелек в контакте друг с другом или с межфазной поверхностью [16].

На агрегативную устойчивость эмульсий сильнее всего влияют природа и содержание в системе эмульгатора. С термодинамической точки зрения эмульгатор, адсорбируясь на межфазной границе, понижает межфазное поверхностное натяжение и в отдельных случаях может приводить даже к образованию равновесных коллоидных систем (эмульсии, получаемые из эмульсоллов). Другое объяснение заключается в том, что при наличии стабилизатора на границе раздела фаз между капельками возникают силы отталкивания (энергетический барьер). Повышение концентрации эмульгатора в системе способствует устойчивости эмульсии [16].

Стабилизацию нефтяных эмульсий могут обеспечить следующие эмульгаторы нефти: нафтеновые кислоты и их соли, поверхностные активные вещества (ПАВ), смолы, асфальтены, твердые парафины, порфирины и неорганические соли [46].

Эмульсии получают механическим диспергированием дисперсной фазы в дисперсионной среде в присутствии соответствующего эмульгатора. Для диспергирования эмульгируемые жидкости сильно перемешивают.

Процесс эмульгирования состоит из собственно диспергирования, т. е. образования капелек дисперсной фазы в дисперсионной среде и их стабилизации в результате адсорбции на поверхности эмульгатора [16].

Влияние эмульгатора на образование эмульсии того или иного рода становится более сложным, когда эмульгатор способен давать как эмульсию м/в, так и в/м. В этом случае на род образующейся эмульсии может влиять природа стенок сосуда и мешалки, равно как и другие предметы, с которыми соприкасается эмульсия [16].

Например, если стенки сосуда смачиваются только какой-нибудь одной жидкостью, то соприкосновение эмульсии с этой стенкой может приводить к обращению типа эмульсии, причем жидкость, смачивающая стенки сосуда, становится дисперсионной средой [16].

На результат эмульгирования влияет не только природа примененного эмульгатора и вид механического воздействия, но и ряд других условий — температура, количественное соотношение фаз и т. д. При всех прочих равных условиях более низкоконтрированная эмульсия получается более устойчивой, так как вероятность столкновения двух ее частиц меньше [16].

Таким образом, эмульгирование представляет собой весьма сложный процесс и для приготовления стойких высокодисперсных эмульсий от технолога требуется много знаний и опыта [16].

Для того чтобы стабилизировать композиции с нефтью и бензином были отобраны 3 нефтяных эмульгатора: натрий додецилсульфат (додецилсульфокислоты натриевая соль) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$ из группы ПАВ, кальций хлористый

					20.03.01.2017.413 ПЗ ВКР	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		32

CaCl_2 и натрий тетраборнокислый 10-водный $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, являющиеся неорганическими солями, представленный на рисунках 13, 14 и 15.

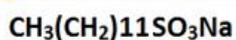


Рисунок 13 – Натрий додецилсульфат (додецилсульфоукислоты натриевая соль)

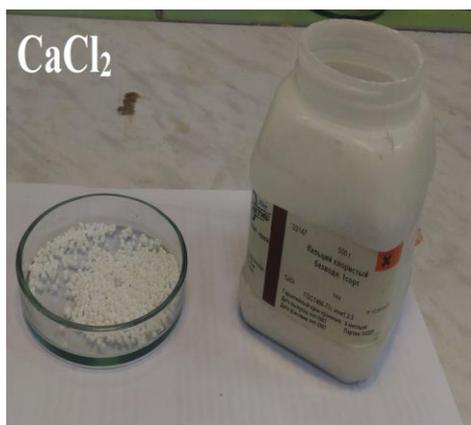


Рисунок 14 – Кальций хлористый

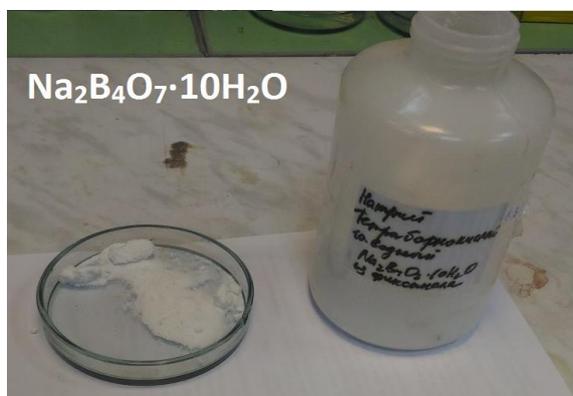


Рисунок 15 – натрий тетраборнокислый 10-водный

Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата

20.03.01.2017.413 ПЗ ВКР

Лист

33

Эмульсии были получены следующим образом: эмульгатор был добавлен в дистиллированную воду в определенных пропорциях, указанных в таблице 3, далее полученный раствор нагревался при температуре 20–60 °С до полного растворения стабилизатора на нагревательной установке, представленной на рисунке 16.



Рисунок 16 – Нагревательная установка

Для приготовления раствора с нефтью (нефтепродуктом) было произведено сильное перемешивание механическим способом в течение 5 минут, отображенное на рисунке 17. После чего раствор оставляли в состоянии покоя на одни сутки для образования эмульсии [17].



Рисунок 17 – Процесс механического перемешивания раствора

Таблица 3 – Соотношение дистиллированной воды и эмульгатора

Эмульгатор	Количество воды, мл	Количество эмульгатора, г
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$	100	21,6
CaCl_2	100	74,5
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	100	2,5

Натрий тетраборнокислый 10 водный показал наиболее стойкое образование эмульсии, которое можно увидеть на рисунке 18.



Рисунок 18 – Полученная эмульсия Н и НП

2.3 Разделение эмульсий методом визуализации

После получения стойких эмульсий нефти и бензина, они были разделены для наглядности методом визуализации при помощи химических индикаторов.

Индикатор – соединение, позволяющее визуализировать концентрации какого-либо вещества или компонента [42].

Для прямых эмульсий (Н в воде и НП в воде) применялся нерастворимый в воде индикатор – кристаллический фиолетовый, а для обратных (вода в Н и вода в НП) – растворимый в воде Эозин Б А.

2.4.1 Средства измерений и реактивы

При измерении массовой концентрации нефти и бензина в прямых эмульсиях были использованы следующие средства измерений:

- анализатор жидкости «Флюорат 02–2М»;
- весы лабораторные общего назначения;
- пипетки вместимостью 10 см³;
- пипетки вместимостью 1, 2, 5 см³;
- колбы мерные;
- цилиндры мерные;
- делительная воронка вместимостью 250 см³;
- колба коническая вместимостью 1000 см³;
- государственный стандартный образец (ГСО) состава раствора нефтепродуктов в гексане (ГСО 7950–2001), который можно увидеть на рисунке 20.

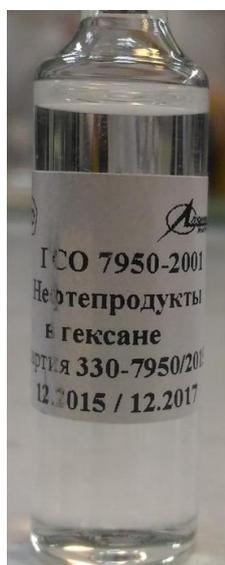


Рисунок 20 – ГСО Нефтепродукты в гексане

Вся применяемая в процессе измерения концентрации изображена на рисунке 21.

					20.03.01.2017.413 ПЗ ВКР	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		38



Рисунок 21 – Химическая посуда

Используемые реактивы:

- вода дистиллированная, представленная на рисунке 22;
- гексан, представленный на рисунке 23;
- серная кислота Х.Ч., изображенная на рисунке 24.



Рисунок 22 – Дистиллированная вода

Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата

20.03.01.2017.413 ПЗ ВКР

Лист

39



Рисунок 23 – Гексан



Рисунок 24 – Серная кислота Х.Ч.

2.4.2 Подготовка к выполнению измерений

Перед проведением эксперимента проведены следующие работы:

- подготовка посуды:

При выполнении измерений необходима чистая химическая посуда, для мытья которой была использована концентрированная серная кислота. Предварительно посуда отмывалась водопроводной водой, а затем тщательно применяемым реактивом. После промывания ополаскивалась дистиллированной водой и 2–3 раза гексаном, а затем была высушена в сушильной камере.

- отбор пробы объемом 50 мл;
- проверка чистоты кюветы;

					20.03.01.2017.413 ПЗ ВКР	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		40

Чтобы осуществить измерения концентрации необходимо убедиться в чистоте кюветы для достоверности результатов. Для этого в кювету помещается гексан, который в свою очередь погружается в анализатор и регистрируется полученное значение. Процесс повторяется до тех пор, пока значение не перестанет изменяться.

- градуировка анализатора.

Данный этап осуществлялся лаборантом кафедры «Безопасность жизнедеятельности» согласно методике [9].

2.4.3 Подготовка к выполнению измерений

Отобранная проба бензина «Лукойл» АИ-92 переносится в делительную воронку. Затем отбирается 10 см³ гексана пипеткой и помещается в воронку. Интенсивным перемешиванием раствора в течение 1 минуты осуществляется экстракция нефтепродукта и оставляется в состоянии покоя до тех пор, пока не образуется верхний прозрачный слой, изображенный на рисунке 25, который при помощи делительной воронки отделяется и переносится в кювету для измерения концентрации бензина в эмульсии первого рода на приборе «Флюорат 02–2М», которая представлена на рисунке 26.

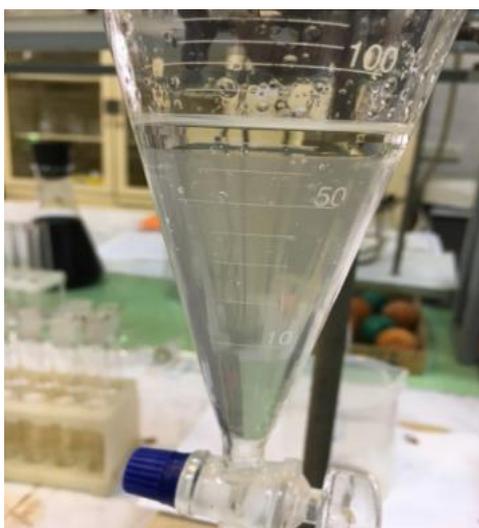


Рисунок 25 – Процесс экстракции бензина «Лукойл» АИ-92

					20.03.01.2017.413 ПЗ ВКР	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		41



Рисунок 26 – Кювета с экстрактом нефтепродукта

Получился следующий результат: измеренная концентрация $X_{\text{изм}}$ составила 11,8 мг/л и одновременно фиксирующееся пропускание раствора $T = 30,6 \%$.

По тому же алгоритму был проведен опыт с нефтью НПС «Суторминская», в результате чего $X_{\text{изм}} = 12,2$ мг/л и $T = 16,8 \%$.

Согласно существующей методике пропускание экстракта должно быть не менее 50 % и значение измеренной концентрации не должно превышать 10 мг/л. В противном случае проводится разбавление экстракта. Значения пропускания и концентрации экстракта нефти и нефтепродукта не отвечают данному условию. Поэтому в мерную колбу вместимостью 25 см³ было отобрано 2 см³ экстракта а в остальной объем добавлен гексан. Этот процесс можно наблюдать на рисунке 27. Затем снова было произведено измерение на анализаторе. Итак измеренная концентрация нефти получилась 1,81 мг/л, бензина – 0,803 мг/л а пропускание раствора 77,8 и 62,3 соответственно, что отвечает условию методики.

					20.03.01.2017.413 ПЗ ВКР	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		42

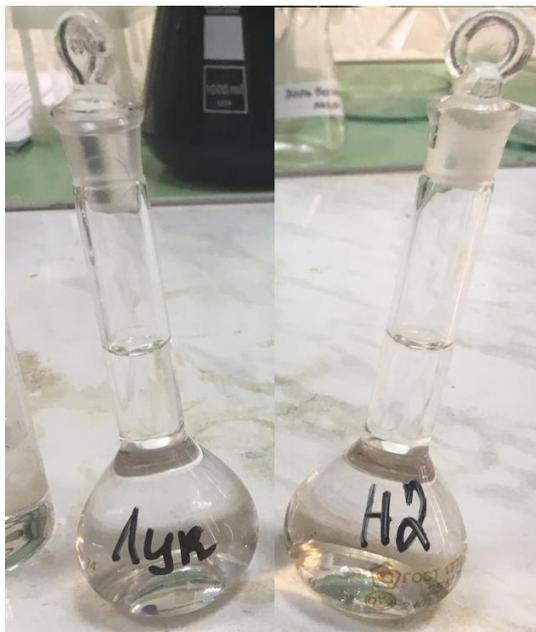


Рисунок 27 – Разбавленный экстракт нефти и бензина

После получения значений $X_{\text{изм}}$ необходимо вычислить массовую концентрацию нефтепродуктов и нефти в воде по формуле:

$$X_{\text{пр}} = \frac{X_{\text{изм}} \cdot V_{\text{г}} \cdot K_1}{V_{\text{пр}}}, \quad (1)$$

где $X_{\text{пр}}$ – массовая концентрация нефти/нефтепродукта в воде, мг/л;

$X_{\text{изм}}$ – массовая концентрация нефти/нефтепродукта в растворе гексана, мг/л;

$V_{\text{г}}$ – объем гексана, взятый для экстракции, см^3 ;

$V_{\text{пр}}$ – объем пробы, см^3 ;

K_1 – разбавление экстракта, то есть соотношение объемов мерной колбы и аликвотной порции экстракта;

При $K_1 = 25 \text{ см}^3 / 2 \text{ см}^3 = 12,5$, $V_{\text{г}} = 10 \text{ см}^3$ и $V_{\text{пр}} = 50 \text{ см}^3$ были получены результаты, приведенные в таблице 6.

Таблица 6 – Значения массовой концентрации нефти и нефтепродукта в воде прямой эмульсии

	$X_{пр}$, мг/л
Нефть НПС «Суторминская»	4,53
Бензин «Лукойл» АИ-92	2,008

Из полученных результатов таблицы 6 можно отметить, что они сопоставимы с результатами п. 2.3. Нефть представляет большую пожарную опасность по сравнению с бензином. К сожалению, не удалось экспериментально определить количественное содержание нефти и нефтепродукта в воде обратных эмульсий, так как не добилась необходимого разбавления. Поэтому содержание нефти и бензина в воде у эмульсий второго рода можно наблюдать в таблице 4.

2.5 Подбор материалов исследования

Сырая нефть, а также основные продукты ее переработки представляют собой маслянистые или вязкие жидкости от светло-желтого до темно-коричневого цвета. Нефть и нефтепродукт имеет способность растворяться в органических растворителях, но в воде практически не растворимы и находятся во взвешенном состоянии в виде маленьких капель.

Условие образование эмульсии – это присутствие в воде природных стабилизаторов.

При попадании нефти или нефтепродукта в воду верхний слой будет состоять из чистого продукта, а вследствие перемешивания мелких капель в присутствии эмульгатора образуется эмульсионный слой. Итог взаимодействия воды и нефти/нефтепродукта представлен на рисунке 28.

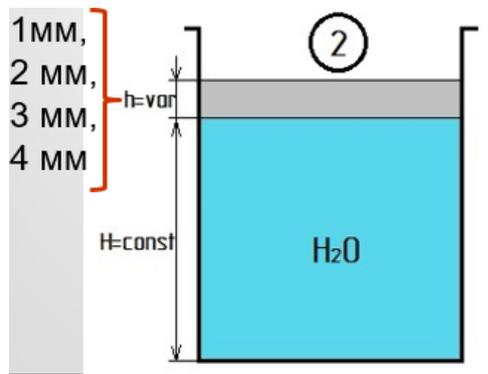


Рисунок 30 – Двухслойная система

2.6 Подбор оборудования для проведения экспериментов

Нормативная документация предполагает измерение $T_{всп}$ и $T_{в}$ нефти и нефтепродуктов на аппарате с открытым тиглем Кливленда, изображенным на рисунке 31, который позволяет измерить соответствующие показатели в температурном диапазоне от < 0 до $360\text{ }^{\circ}\text{C}$ [5, 6].

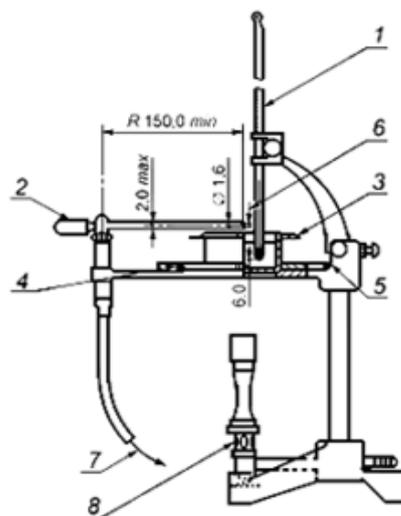


Рисунок 31 – Аппарат с открытым тиглем Кливленда

1 – термометр; 2 – зажигательное устройство; 3 – тигель; 4 – металлический шарик диаметром от 3,2 до 4,8 мм; 5 – нагревательная пластина; 6 – отверстие диаметром 0,8 мм; 7 – источник газа; 8 – нагревательный прибор; 9 – отметка заполнения; 10 – металлическая пластина; 11 – теплостойкая пластина

Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата

Сущность этого метода заключается в нагревании пробы Н или НП в открытом тигле с установленной скоростью до тех пор, пока не произойдет вспышка паров (температура вспышки) Н или НП над его поверхностью от зажигательного устройства и пока при дальнейшем нагревании не произойдет загорание продукта (температура воспламенения) с продолжительностью горения не менее 5 с [5].

Однако эта методика измерения к моей работе не совсем подходит, так как требует максимально чистых проб. Н или НП, содержащие воду, встряхивают с осушающим реагентом при температуре окружающей среды с соблюдением мер предосторожности во избежание потерь летучих компонентов. А как было сказано ранее, объектом исследования являются чистые нефть и бензин, а также их эмульсии, в которых присутствует вода в значительном количестве, что может повлиять на достоверность полученных результатов. Также метод рассчитан в основном для температур вспышки и воспламенения выше нуля. Поэтому для эксперимента применялась электрическая тигельная печь «ПВНЭ – 220», изображенная на рисунке 32.

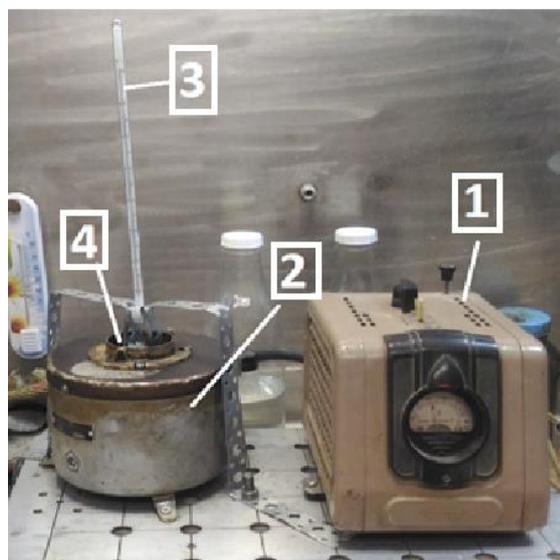


Рисунок 32 – Электрическая тигельная печь «ПВНЭ – 220»

1 – регулятор напряжения (лабораторный автотрансформатор);

2 – электрическая тигельная печь; 3 – термометр; 4 – тигель

Но проанализировав справочные табличные данные, был выявлен большой диапазон температур вспышки и воспламенения, который указан в таблице 7 [3, 9, 10, 38].

Таблица 7 – Табличные температуры вспышки и воспламенения

Наименование	$T_{всп}, ^\circ\text{C}$	$T_{в}, ^\circ\text{C}$
Нефть	- 45...+ 130	- 35...+ 80
Бензин АИ-92 «Лукойл»	- 39...- 27	- 27...- 8

Поэтому для сохранения низкой температуры необходимо было подготовить охлаждающую смесь и модель для эксперимента в отрицательных областях – низкотемпературную баню. Она была изготовлена из пенополистирола, так как этот материал обладает хорошими теплоизоляционными свойствами. Его широко используют в сфере тепло- и гидроизоляции [33].

Для приготовления охлаждающей смеси была заранее заморожена вода с целью получения льда, к которому добавлялся хлористый натрий (NaCl), известный в быту как поваренная соль, в соотношении 33 г данного вещества на 100 г воды (H_2O) и размешивался ступой в чаше, представленной на рисунке 33.



Рисунок 33 – Лабораторная чаша и ступа

После чего погружался в низкотемпературную баню. Максимально достигнутая температура составила – 21 °С, что соответствует литературному источнику, который предлагает рецепт смеси [17].

Таким образом все жидкости, подозрительные к высоким температурам вспышки и воспламенения исследовались на аппарате, называемом как электрическая тигельная печь «ПВНЭ – 220», а к низким – на низкотемпературной бане, которая представлена на рисунке 34.

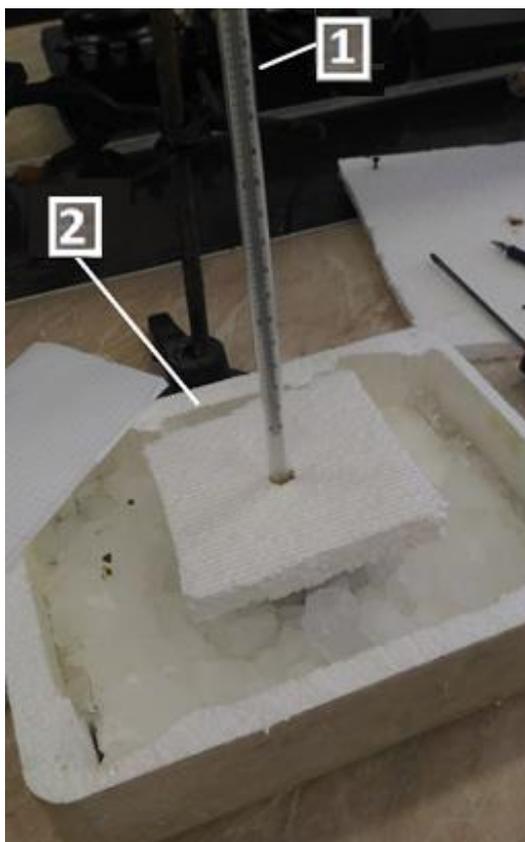


Рисунок 34 – Низкотемпературная баня

1 – термометр; 2 – низкотемпературная баня

2.7 Обработка и анализ результатов

Выбор метода измерения и оборудования определялся согласно значениям температур, приведенных в таблице 7.

Для сравнительной характеристики был проведен опыт с чистой нефтью и нефтепродуктом и было получено следующее: температура вспышки исследуемой

					20.03.01.2017.413 ПЗ ВКР	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		49

нефти составила $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, а температура воспламенения $+1\text{ }^{\circ}\text{C}$. Точное значение температуры вспышки бензина определить не удалось, так как пары нефтепродукта не вспыхнули при температуре $-21\text{ }^{\circ}\text{C}$. А используемая охлаждающая смесь не рассчитана на более низкие температуры. Соответственно $T_{\text{всп}}$ бензина $< -21\text{ }^{\circ}\text{C}$. Температура воспламенения данной пробы также составила $< -21\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Монослойная система с прямыми эмульсиями («масло в воде») исследовалась на электрической тигельной печи, а обратные эмульсии («вода в масле») на низкотемпературной бане. При проведении опыта пары прямых эмульсий нефти и бензина не вспыхнули при $+85\text{ }^{\circ}\text{C}$. Дальнейшее нагревание было бы бессмысленным, так как исследуемые жидкости приближались к температуре кипения воды равной $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, при которой пары начинают испаряться и при поднесении источника зажигания происходило бы затухание. Поэтому точное значение температур вспышки и воспламенения данных проб экспериментальным путем получить не удалось из-за высокого содержания воды.

Эксперименты с монослойной системой обратных эмульсий проводились на низкотемпературной бане. Температура вспышки нефти составила $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, а воспламенения $+5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Соответствующие температуры бензина опытным путем не были получены, так как они ниже $-21\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Исследовав масляную пленку на воде с переменной толщиной получили следующие результаты: температура вспышки нефти при толщине 1 мм составила $+5\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2 мм $-7\text{ }^{\circ}\text{C}$, 3 мм $-8\text{ }^{\circ}\text{C}$, 4 мм $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, а температура воспламенения получилась при слое 1 мм $+17\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2 мм $+4\text{ }^{\circ}\text{C}$, 3 мм $+3\text{ }^{\circ}\text{C}$, 4 мм $+2\text{ }^{\circ}\text{C}$. Из этих результатов можно сделать вывод, что $T_{\text{всп}}$ и $T_{\text{в}}$ с уменьшением толщины пленки пробы близки или равны чистым продуктам. Значения температур пленки бензина «Лукойл» при помощи эксперимента получить не удалось, так как они $< -21\text{ }^{\circ}\text{C}$, на что не рассчитана наша установка.

Опыты с двухслойными системами масляных пленок эмульсий нефти на воде получили следующие результаты: температуры нефтяной пленки прямой эмульсии опытным путем не получены, так как превышают $+85\text{ }^{\circ}\text{C}$, что близко к температуре кипения воды. А температуры вспышки обратной эмульсии при

					20.03.01.2017.413 ПЗ ВКР	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		50

толщине пленки 1, 2, 3, 4 мм составили +10, +7, +5, +3 °С соответственно и температуры воспламенения – +19, +16, +13, +10 °С. Температуры масляных пленок эмульсий значительно отличаются от температур самих эмульсий, что говорит о небольшом снижении пожарной опасности. Что касается нефтепродукта, то точных значений путем эксперимента не получилось определить в силу возможности нашей холодильной установки. Температуры вспышки и воспламенения масляных пленок прямых эмульсий оказались ниже –20 °С, а обратной – свыше + 85 °С. Это говорит о том, что толщина пленки в данном случае роли в изменении температур не играет.

Выводы по главе 2

Проанализировав нормативную литературу, было отмечено 22 показателя пожаровзрывоопасности, среди которых особо выделяются группа горючести, температуры вспышки и воспламенения. По группам горючести выявлено 3 классификации. Нефть и нефтепродукты относятся к любой из групп ЛВЖ и ГЖ. Но информации о группах горючести по пленкам чистых продуктов и их эмульсий не обнаружено. Поэтому объектами исследования является один вид нефти (нефть «Суторминская» и один вид нефтепродукта (бензин АИ-92). С ними были созданы композиции:

- эмульсии: прямая (вода в масле) и обратная (масло в воде);
- масляные пленки: Н на воде и НП на воде;
- масляные пленки прямых и обратных эмульсий на воде.

А предметом исследования являлась оценка опытным путем температур вспышки и воспламенения.

Эмульсия – это суспензия, представляющая собой две взаимно не растворимые друг в друге жидкости, в моем случае – нефть/нефтепродукт и вода. Условием ее образование является присутствие стабилизатора, поэтому для стабилизации композиций был проведен отбор эмульгаторов. Натрий тетраборнокислый 10-и-водный из группы неорганические соли показал наиболее стойкую эмульсию.

					20.03.01.2017.413 ПЗ ВКР	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		51

Также в главе была измерена массовая концентрация прямых эмульсий на Флюорате 02–2М. Концентрации обратных эмульсий не были измерены, так как не удалось достичь необходимого разбавления экстракта. И для наглядности был проведен эксперимент по количеству содержания воды в нефти/бензине методом визуализации за счет индикаторов.

Анализ справочных данных по температурам вспышки и воспламенения выявил очень низкие и очень высокие области температур. Нормативная документация предлагает аппарат с открытым тиглем Кливленда, который рассчитан только на температуры выше нуля. Для жидкостей, подозрительных к низким температурам была подготовлена низкотемпературная баня.

Исследовались монослойная система, материалами которой являлись чистые пробы нефти и бензина и их эмульсии (прямая и обратная) и двухслойная система – масляные пленки нефти и бензина на воде и масляные пленки их эмульсии на воде с переменной толщиной слоя от 1 до 4 мм.

Исследовав монослойную систему получили, что температуры вспышки и воспламенения чистых проб нефти и бензина, а также их обратных эмульсий находятся в областях низких температур. Температуры прямых эмульсий наоборот имеют очень высокие значения, что говорит о большом содержании в них воды. Эксперименты с двухслойной системой масляных пленок нефти на воде показали диапазон температур от низких до высоких, а пленка бензина показала тот же результат, что и в монослойной системе. Пленки прямых эмульсий и нефти, и бензина показал положительные области температур, которые в естественных условиях не достигаются. Масляные пленки обратных эмульсий бензина по-прежнему ведут себя неизменно. Что касается нефтяных эмульсионных пленок, то получились положительные значения температур. И с увеличением толщины слоя наблюдается схожее поведение с чистыми продуктами.

					20.03.01.2017.413 ПЗ ВКР	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		52

3 АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

После проведенных экспериментов, а именно опыты по измерению температуры вспышки и воспламенения нефти НПС «Суторминская» и бензином АИ-92 «Лукойл» и сделанных с ними композиций были сделаны следующие выводы:

- Исследовав двухслойную систему с масляной пленкой чистых продуктов, получилось, что температура вспышки нефти на воде колеблется от $+5\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ при толщине пробы соответственно 1–4 мм. Отсюда вытекает заключение, что температура вспышки чистого продукта, равная $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ сопоставима с поведением нефтяной пленки при 4 мм толщины. Аналогичная ситуация и с воспламенением нефти, температура которой при максимальном слое составила $+2\text{ }^{\circ}\text{C}$, в то время как чистой пробы – $+1\text{ }^{\circ}\text{C}$. Однако бензин ведет себя совершенно по-другому. Температура вспышки и воспламенения пленки нефтепродукта, также как и его самого $> -21\text{ }^{\circ}\text{C}$. Исходя из выполненных опытов, можно сказать, что величина исследуемых температур практически не зависит от толщины пленки, что можно увидеть на рисунке 35.

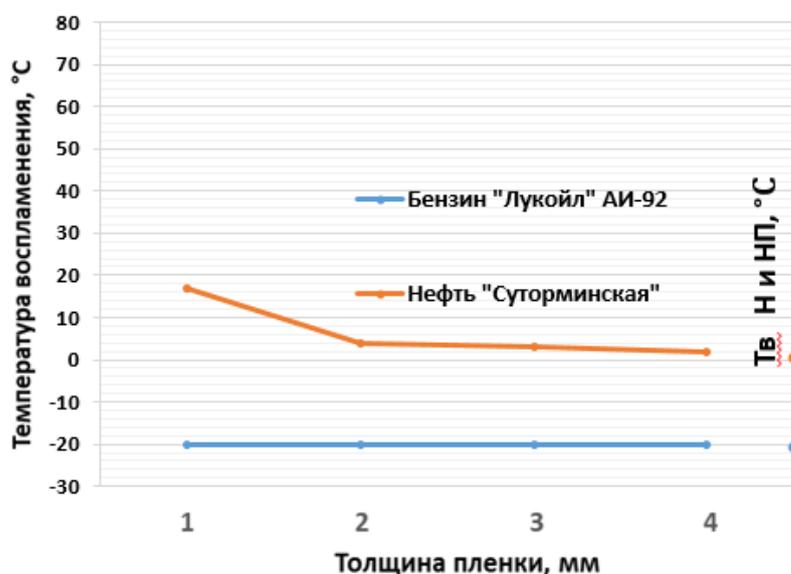


Рисунок 35 – Зависимость температуры воспламенения двухслойной системы от монослойной

- Прямая эмульсия нефти и нефтепродукта в монослойной системе ведет себя идентично двухслойной системе. Температуры вспышки и воспламенения нефтя-

ной эмульсии первого рода и эмульсии бензина превышает $+85\text{ }^{\circ}\text{C}$ также как и ее пленки. Что говорит о стабильном поведении данного вида эмульсии при изменении толщины слоя пленки, которое продемонстрировано на рисунках 36 и 37. Точных значений температур вспышки и воспламенения опытным путем получить не удалось. Но на неопределенности значений не имеет смысла акцентировать внимание, так воздушная среда не нагревается до $+85\text{ }^{\circ}\text{C}$.

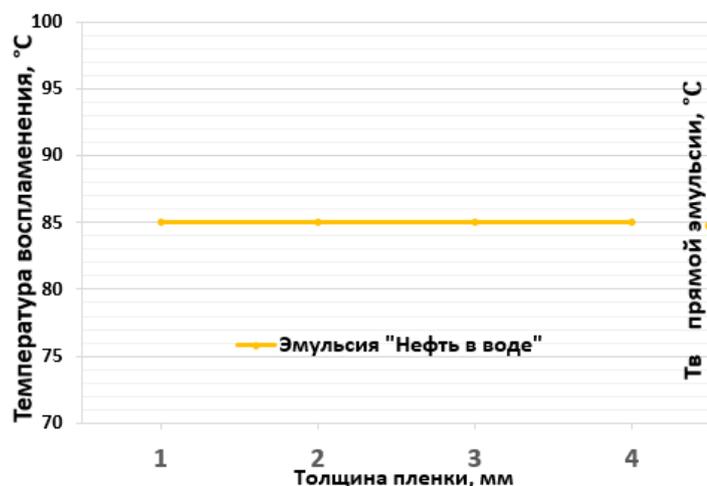


Рисунок 36 – Зависимость температуры воспламенения прямой эмульсии нефти двуслойной системы от монослойной



Рисунок 37 – Зависимость температур воспламенения прямой эмульсии нефтепродукта двуслойной системы от монослойной

- При изменении толщины эмульсионной пленки от 1 мм до 4 мм температура вспышки обратной эмульсии нефти меняется от $+10\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+3\text{ }^{\circ}\text{C}$, а воспламене-

ние произошло в пределах от +19 °С до +10 °С. В то время как температуры вспышки и воспламенения эмульсий нефти второго рода в монослойной системе составило 0 °С и +5 °С соответственно. Из этого эксперимента можно сделать вывод о том, что с увеличением эмульсионного слоя нефти температура воспламенения приближается к температуре монослойной системы, что отчетливо видно на рисунке 38.

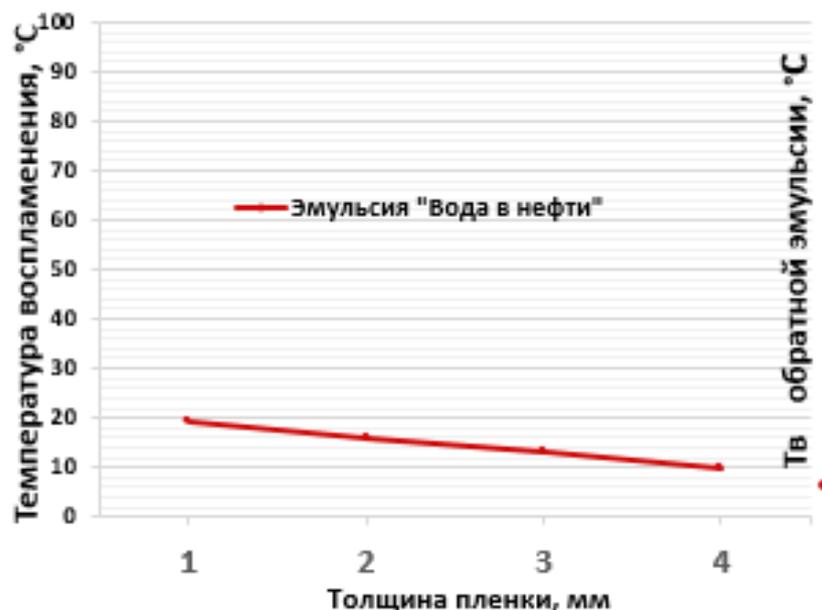


Рисунок 38 – Зависимость температур воспламенения обратной эмульсии нефти двуслойной системы от монослойной

Что касается обратных эмульсий нефтепродуктов, то определенных значений температур вспышки и воспламенения с помощью эксперимента не получено, так как они ниже 21 °С. Толщина пленки в данном случае роли не играет. Зависимость температур воспламенения обратной эмульсии бензина двуслойной системы от монослойной представлена на рисунке 39.

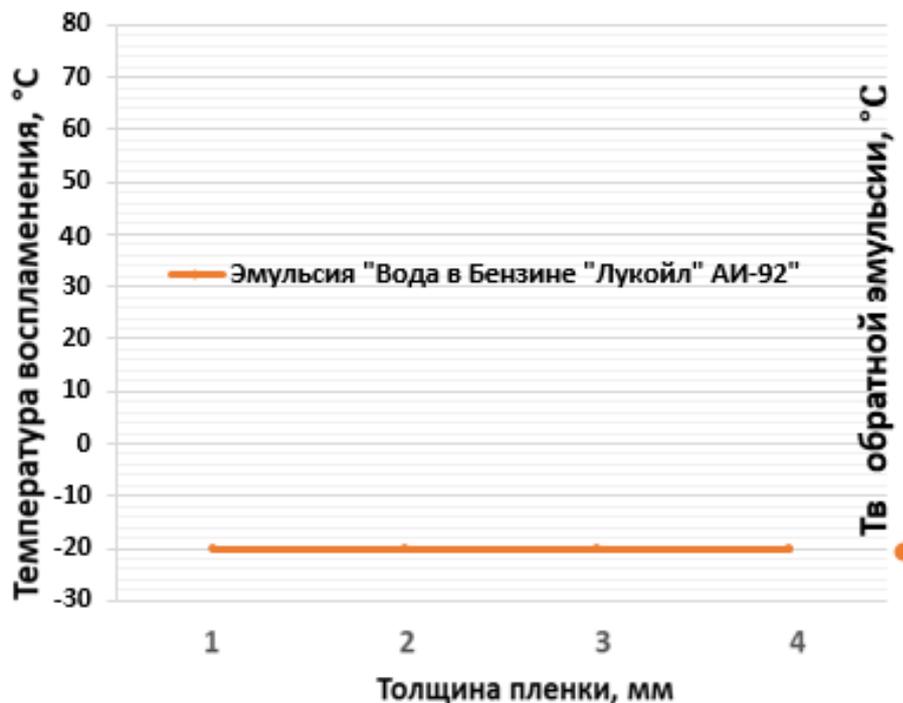


Рисунок 39 – Зависимость температур воспламенения обратной эмульсии бензина двуслойной системы от монослойной

Для оценки вероятности возникновения пожара была разработана пятибалльная шкала риска по температуре воспламенения и пожарной опасности по временам года для монослойной и двуслойной систем, которая отражена в таблицах 8 и 9.

Шкала включает в себя:

- очень низкий уровень риска при температуре воспламенения нефти и нефтепродуктов свыше 50 °C и свыше 90 °C, не относящийся ни к одному времени года, так как даже открытый воздух не прогревается до столь высоких градусов;
- низкий уровень риска при температуре воспламенения объектов исследования в диапазоне от 30 °C до 50 °C включительно, которая достигается только в период жаркого лета;
- средний уровень при температуре воспламенения проб от 20 °C включительно до 30 °C. Данный интервал температур наблюдается в любое время года, кроме зимы.

- высокий уровень риска при температуре воспламенения нефти и нефтепродуктов от 0 °С до 20 °С. Температурный диапазон достигается летом, весной и осенью.

- очень высокий уровень при указанной температуре ниже 0 °С, которая может наблюдаться в любой период года.

Таблица 8 – Шкала риска по температуре воспламенения и пожарной опасности по временам года для монослойной системе

Риск	5	4	3	2	1
Название	Очень низкий	Низкий	Средний	Высокий	Очень высокий
$T_{в}, ^\circ\text{C}$	> 50...> 90	> 30...≤ 50	30...≤ 20	> 20...0	< 0
Монослойная система	Прямая эмульсия нефти («масло в воде»)	–	–	Чистая нефть	Чистый бензин
	Прямая эмульсия бензина («масло в воде»)	–	–	Обратная эмульсия нефти («вода в масле»)	Обратная эмульсия бензина («вода в масле»)
Время года	–	Жаркое лето	Весна + лето + осень		Все сезоны

Согласно разработанной шкале по монослойной системе чистый продукт бензин «Лукойл» и его обратная эмульсия, имея температуру воспламенения ниже – 21 °С, а также нефть и его эмульсия «вода в масле» с температурами +1 °С и +5 °С представляют наибольшую пожарную опасность, поскольку относятся к очень высокому и высокому уровню риска соответственно. Прямые эмульсии нефти и нефтепродукта имеют очень низкий уровень, так как имеют температуру воспламенения свыше +85 °С, следовательно обладают пониженной пожароопасностью.

Таблица 9 – Шкала риска по температуре воспламенения и пожарной опасности по временам года для двухслойной системе

Риск	5	4	3	2	1
Название	Очень низкий	Низкий	Средний	Высокий	Очень высокий
$T_{в}, ^\circ\text{C}$	$> 50 \dots > 90$	$> 30 \dots \leq 50$	$30 \dots \leq 20$	$> 20 \dots 0$	< 0
Двухслойная система (1,2,3,4 мм)	Пленка прямой эмульсии нефти («масло в воде»)	–	–	Пленка чистой нефти (1 мм)	Пленка чистой нефти (2,3,4 мм)
	Пленка прямой эмульсии бензина («масло в воде»)	–	–	Пленка обратной эмульсии нефти («вода в масле»)	Пленка чистого бензина
	–	–	–	–	Пленка обратной эмульсии бензина («вода в масле»)
Время года	–	Жаркое лето	Весна + лето + осень		Все сезоны

Касательно двухслойной системы, наибольшую пожарную опасность представляет пленки чистой нефти, бензина и их обратных эмульсий, поскольку относятся к очень высокому и высокому уровню шкалы вероятности возникновения пожара. Наименьшую пожарную опасность представляют масляные пленки эмульсий нефти и бензина на воде, имеющие очень низкий риск.

Выводы по главе 3

Эмульсии нефти и нефтепродуктов и их чистые пробы могут быть в равной степени пожароопасны, особенно это касается обратных эмульсий, которые

имеют способность воспламеняться даже при отрицательных температурах, в рамках моей работы – это бензин, который воспламеняется при температуре ниже $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. С увеличением слоя эмульсионной пленки нефти «вода в масле» наблюдается схожее поведение с реакцией чистой нефти. Что не скажешь об эмульсиях «масло в воде», которые имеют температуру воспламенения свыше $+85\text{ }^{\circ}\text{C}$. Такие температурные значения в естественных условиях в отстойниках периодического действия не достигаются, только лишь при дополнительных работах по нагреванию. К тому же исследуемые температуры прямых эмульсий никак не изменяются при различной толщине пленки. Это говорит о низкой пожароопасности эмульсий первого рода нефти НПС «Суторминская» и бензина «Лукойл» АИ-92.

То есть, обратные эмульсии бензина и их пленки на воде пожароопасны как и чистый нефтепродукт и его пленки. А нефть обладает разным уровнем вероятности возникновения пожара и разбросана от низкого до очень высокого риска.

					20.03.01.2017.413 ПЗ ВКР	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		59

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненные теоретические и экспериментальные исследования позволяют сделать следующее заключение:

Нефть и нефтепродукты из-за своей токсичности являются опасным веществом, которые имеют высокий риск возгорания, загрязнение воды которыми характеризуется стойким действием. Данные продукты особенно широко используются на промышленных предприятиях энергетического, машиностроительного, нефтеперерабатывающего и нефтедобывающего комплексов, что приводит к образованию сточных вод, загрязненных нефтью. Это влечет за собой не только экологическое бедствие, но и представляет пожарную опасность. Для снижения риска возникновения пожара необходима очистка промышленных стоков. Существует 4 основных метода очистки вод от нефти и нефтепродуктов: механический, химический, физико-химический и биологический, которые имеют ряд достоинств и недостатков. Но ни один из них в полной мере не может обеспечить извлечение нефти из воды, потому что нефть является сложным продуктом, который имеет свои особенности. Нефть и нефтепродукты в сточных водах находятся в свободном, эмульгированном и растворенном состояниях.

Анализ нормативной документации выявил 22 показателя пожаровзрывоопасности. Среди них выделяются группа горючести, по которой выявлено 3 классификации, температуры вспышки и воспламенения. Нефть и нефтепродукты относятся к любой из групп легковоспламеняющихся жидкостей и горючих жидкостей. Данные о группах горючести по масляным пленкам и эмульсиям отсутствуют.

объектами исследования является один вид нефти (нефть «Суторминская» и один вид нефтепродукта (бензин АИ-92). С ними были созданы композиции:

- эмульсии: прямая (вода в масле) и обратная (масло в воде);
- масляные пленки: Н на воде и НП на воде;
- масляные пленки прямых и обратных эмульсий на воде.

А предметом исследования являлась оценка опытным путем температур вспышки и воспламенения.

					20.03.01.2017.413 ПЗ ВКР	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		60

Эмульсия является достаточно сложным состоянием нефти и нефтепродукта, которая бывает двух типов: прямая («масло в воде») и обратная («вода в масле»). Она может образоваться только в присутствии стабилизатора. Стабилизацию нефтяных эмульсий могут обеспечить следующие эмульгаторы нефти: нафтеновые кислоты и их соли, поверхностные активные вещества (ПАВ), смолы, асфальтены, твердые парафины, порфирины и неорганические соли. Для создания эмульсий были подобраны 3 следующих эмульгатора: натрий додецилсульфат (додецилсульфо кислоты натриевая соль) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$ из группы ПАВ, кальций хлористый CaCl_2 и натрий тетраборнокислый 10-водный $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, являющиеся неорганическими солями, который показал наиболее стойкое эмульгированное состояние.

Справочные источники отмечают большой диапазон температур вспышки и воспламенения нефти и бензина АИ-92 от низких до высоких значений. Поэтому для экспериментального определения исследуемых температур жидкости, подозрительные к высоким температурам, необходимо было нагревать, а к низким – охлаждать. С отрицательными значениями ситуация сложнее, так как нормативная литература предлагает измерение температур вспышки и воспламенения на аппарате с открытым тиглем Кливленда, рассчитанного на положительные области температур. Для охлаждения проб была создана низкотемпературная баня.

Как было сказано выше, при попадании нефти или нефтепродукта в воду верхний слой будет состоять из чистого продукта, а вследствие перемешивания мелких капель в присутствии эмульгатора образуется эмульсионный слой. Вследствие этого исследовались монослойная система, материалами которой являлись чистые пробы нефти и бензина и их эмульсии (прямая и обратная) и двухслойная система – масляные пленки нефти и бензина на воде и масляные пленки их эмульсии на воде с переменной толщиной слоя от 1 до 4 мм.

Экспериментально установлено, что в монослойной системе чистые нефть и бензин, а также их эмульсии имеют равную пожароопасность. Что не скажешь о их обратных эмульсиях, которые воспламеняются при низких температурах.

					20.03.01.2017.413 ПЗ ВКР	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		61

Касательно двухслойной системы можно отметить, что с увеличением слоя пленки обратной эмульсии нефти значения температур приближаются к температурам чистой нефти. Пленки прямых эмульсий нефти и бензина воспламеняются при температурах, близких к температуре кипения воды, и не меняются при изменении толщины слоя, что говорит о их низкой пожароопасности.

Таким образом, все полученные значения экспериментов по температурам вспышки и воспламенения показывают, что нефть и нефтепродукты пожароопасны не только в чистом виде. Не менее пожароопасно и эмульгированное состояние. Этим особенностям нефти не уделяется внимания в литературных источниках, что говорит об огромном пробеле в развитии науки. Ведь с ростом промышленности увеличивается количество сточных вод, загрязненных нефтью и нефтепродуктами, которые не предсказуемы в своем поведении. Процесс проведения экспериментов был максимально приближен к естественным условиям природной среды, поэтому результаты, полученные в ходе опытов могут стать началом изучения поведения нефти и нефтепродуктов в воде с учетом их особенностей.

					20.03.01.2017.413 ПЗ ВКР	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		62

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Конституция Российской Федерации. – М.: Изд-во «Юридическая литература» Администрации Президента Российской Федерации, 2011. – 31 с.
2. Постановление Правительства РФ от 28 сентября 2015 года № 1029. Об утверждении критериев отнесения объектов, оказывающих негативное воздействие на окружающую среду, к объектам I, II, III и IV категорий. – М.: Изд-во АО «Кодекс», 2015. – 8 с.
3. ГОСТ 2084-77. Бензины автомобильные. – М.: Изд-во стандартов, 1995. – 7 с.
4. ГОСТ 17.1.1.01–77. Охрана природы (ССОП). Гидросфера. Использование и охрана вод. Основные термины и определения. – М.: Изд-во стандартов, 2001. – 12 с.
5. ГОСТ 4333-2014. Межгосударственный стандарт. Нефтепродукты. Методы определения температур вспышки и воспламенения в открытом тигле. – М.: Стандартиформ, 2015. – 16 с.
6. ГОСТ 12.1.044-89. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения. – М: Стандартиформ, 2006. –112 с.
7. НПБ 23-2001. Нормы пожарной безопасности. Пожарная опасность технологических сред. Номенклатура показателей. – М.: Изд-во НЦ ЭНАС, 2001. – 4 с.
8. СП 155.13130.2014. Склады нефти и нефтепродуктов. Требования пожарной безопасности. – М.: МЧС России, 2013. – 40 с.
9. МУК 4.1.1262–03. Методика измерений массовой концентрации нефтепродуктов в пробах природных, питьевых, сточных вод на анализаторе жидкости «Флюорат–02». – С-Пб: Изд-во «Люмэкс», 2012. – 15 с.
10. Баратов, А.Н. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения: справочное пособие: в 3 т. /А.Н. Баратов, А.Я. Корольченко. – М.: Химия, 1990. – Т. 1. – 384 с., Т. 2. – 496 с.

					20.03.01.2017.413 ПЗ ВКР	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		63

24. Классификация сточных вод и их характеристика. – http://www.ges.ru/book/book_water_otbod/3.htm.
25. Классификация сточных вод. – <http://kanalizaciya doma.ru/sistemi/stochnye-vody/stochnye-vody-eto>.
26. Методы очистки воды. – <http://mfina.ru/metody-ochistki-vody>.
27. Методы очистки сточных вод от нефтепродуктов. – <http://masters.donntu.org/2012/feht/shirokorodova/library/article9.htm>.
28. Методы очистки сточных вод от нефтепродуктов. – <http://www.bibliofo-nd.ru/view.aspx?id=37072>.
29. Нефтедержащие сточные воды. – <http://www.mediana-eco.ru/oil2.htm>.
30. Нефтяные эмульсии. – <http://emulsion70.blogspot.ru/>.
31. Нефтяные эмульсии и их свойства. – <http://www.judywhiterealestate.com/podgotovka/oils94.htm>.
32. ОАО «ВНИИ НП» Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти. – <http://www.vniinp.ru/>.
33. Обзор пенополистирола. – <http://tutknow.ru/building/uteplenie/6250-obzor-penopolistirola.html>.
34. Основные методы очистки поверхностных и сточных вод от нефтепродуктов. – http://otherreferats.allbest.ru/ecology/00198961_0.html.
35. Отстойники, процесс осаждения. – http://www.oil-filters.ru/clarification_tanks.php.
36. Очистка сточных вод от нефтепродуктов. – <http://www.gkh.ru/article/101795-ochistka-stochnyh-vod-ot-nefteproduktov.html>.
37. Очистка флотацией сточных вод, содержащих нефть и нефтепродукты. – <http://www.alobuild.ru/sovremen-\sostoyaniye-i-perspektivi-razvitiya-energetiki.html>.
38. Рябова, И.В. Пожарная безопасность веществ и материалов, применяемых в химической промышленности: справочник /Рябова И.В. – М: Химия, 1970. – 336 с.

					20.03.01.2017.413 ПЗ ВКР	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		65

39. Свойства вредных и опасных веществ, обращающихся в нефтегазовом комплексе: справочник /Г.Ж. Литвинова, С.Б. Ошеров, А.П. Вогман, А.Н. Белоусов. – Воронеж: ДОО «Газпроминжиниринг», 2005. – 358 с.

40. Физико-химическая очистка вод, коагуляция. – http://www.gaps.tstu.ru/win-1251/lab/sreda/ope/ob_ecol_html/koagulazia.html.

41. Фурсов, С.В. Совершенствование электрохимических методов очистки сточных вод предприятий нефтехимического комплекса: дис.... канд.тех.наук/ С.В. Фурсов. – У.: Изд-во УГНТУ, 2015. – 164 с.

42. Химические индикаторы. – https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A5%D0%B8%D0%BC%D0%B8%D1%87%D0%B5%D1%81%D0%BA%D0%B8%D0%B5_%D0%B8%D0%BD%D0%B4%D0%B8%D0%BA%D0%B0%D1%82%D0%BE%D1%80%D1%8B.

43. Химические методы очистки воды. – <http://vodopodgotovkavodi.ru/ochistka-vody/himicheskaya-ochistka-vody>.

44. Ширяев, Е.В. Статистический анализ пожаров на объектах с обращением нефтепродуктов / Е.В. Ширяев, В.П. Назаров, А.В. Майзлиш, А.А. Гогин // Интернет-журнал «Технологии техносферной безопасности». – 2014. – Вып. №3 (55). – с. 22–29.

45. Электрофлотация как способ очистки нефтесодержащих вод. – http://www.rusnauka.com/16_NPRT_2012/Ecologia/1_112077.doc.htm.

46. Эмульгаторы. – <http://www.mining-enc.ru/e1/emulgator/>

					20.03.01.2017.413 ПЗ ВКР	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		66