

УДК 66.013.8

**ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ВОДЫ НА СТАБИЛЬНОСТЬ ЭМУЛЬСИИ
НА ОСНОВЕ ОТРАБОТАВШИХ НЕФТЕСОДЕРЖАЩИХ ПРОДУКТОВ****В.А. ДРОНЧЕНКО***(Полоцкий государственный университет)*

Представлены результаты экспериментальных исследований влияния содержания воды на стабильность эмульсии на основе отработавших нефтесодержащих продуктов приготовленной с помощью ударных волн, возникающих при работе пневматического излучателя. На основе проведенных исследований определено оптимальное содержание воды в эмульсии, позволяющее получить эмульсию со стабильностью, достаточной для ее промышленного использования в качестве смазки форм при производстве железобетонных изделий. Приведены рекомендации по совершенствованию технологии, позволяющие решить вопросы охраны труда и здоровья работников предприятий, а также защиты окружающей среды от вредного воздействия отработавших нефтесодержащих продуктов и растворов технических моющих средств.

Развитие промышленности Республики Беларусь тесно связано с интенсификацией переработки нефти, применением различных типов топлив и смазочных материалов. В результате на предприятиях накапливаются различные нефтесодержащие отходы, оказывающие негативное влияние на окружающую среду и здоровье человека. Токсичность и канцерогенность отработавших нефтесодержащих продуктов (НСП) и растворов технических моющих средств (ТМС) обусловлены разложением их компонентов в процессе эксплуатации, а также посторонними загрязнениями. Исследования [1] показали, что в ряде отработавших НСП, по сравнению с товарными, наблюдается рост биологически активных полициклических аренов. Биологическая активность данных соединений проявляется в их канцерогенности (при воздействии на организм вызывают злокачественные опухоли), слабой мутагенности (воздействие на генетический код), тератогенности (повреждение зародыша, приводящие к аномалиям его развития, уродствам), эмбриотоксичности (воздействие на плод, приводящие к его гибели до рождения) и ряду других расстройств организма [1].

Отработавшие НСП и растворы ТМС относятся к числу наиболее вредных химических загрязнителей окружающей среды [2], которые подлежат обязательному сбору и утилизации, а в отдельных случаях уничтожению. Однако сбору, регенерации и утилизации отработавших нефтесодержащих продуктов (НСП) и технических моющих средств уделяется недостаточное внимание. В результате в настоящее время на территории машиностроительных, ремонтных и нефтеперерабатывающих предприятий Беларуси находятся значительные запасы отработавших НСП. Во многом это объясняется теми требованиями, которые предъявляются к отработавшим нефтепродуктам, предназначенным для регенерации, очистки и использованию взамен или наряду с другими нефтепродуктами. Так, согласно [3] смеси отработавших нефтепродуктов, предназначенные для использования в качестве компонента котельного топлива, должны удовлетворять следующим требованиям: массовая доля механических примесей не более 1 %; массовая доля воды не более 2 %; отсутствие загрязнений.

Для удовлетворения требованиям ГОСТ [3] требуется дорогостоящее специализированное оборудование, что в сочетании со сравнительно небольшими объемами отработавших НСП и большими расходами на транспортировку к местам централизованной приемки для большинства малых и средних предприятий делает сбор, регенерацию и утилизацию экономически нецелесообразными. Для таких предприятий перспективным является поиск способов применения отработавших НСП непосредственно на предприятии либо на предприятиях данного региона, причем желательно с минимальными затратами на очистку и переработку. Один из возможных способов такого применения – получение эмульсий и эмульсолов на основе отработавших НСП и растворов ТМС с помощью ударных волн, возникающих при работе пневматического излучателя, с последующим использованием для различных целей как самим предприятием, так и другими предприятиями [4; 5]. Однако применение этого способа для получения эмульсии с требуемой стабильностью является серьезной проблемой.

Цель экспериментов данного исследования – изучение влияния содержания воды на стабильность эмульсии.

Методика определения влияния содержания воды в эмульсии на её стабильность. В настоящее время на промышленных предприятиях разработаны и применяются следующие методы получения эмульсий: конденсационный, дисперсионные, ультразвуковые и прерывистого встряхивания с применением различного вида смесителей, шестеренчатых насосов, коллоидных мельниц, гомогенизаторов и др. [6; 7]. Наиболее широко используются способы механического перемешивания, позволяющие получать эмульсию с

размером капель 200...500 мкм, что не дает возможности получить эмульсию на основе отработавших НСП и растворов ТМС с требуемой стабильностью, так как такая эмульсия быстро расслаивается.

Для получения мелкодисперсной эмульсии с требуемой стабильностью в настоящей работе применен способ получения эмульсии с помощью ударных волн, возникающих при работе пневматического излучателя [4; 5; 8]. Сжатый воздух в пневмокамеру пневматического излучателя может подаваться как от компрессора или баллона со сжатым воздухом, так и от заводской сети сжатого воздуха через рампу управления. При превышении в пневмокамере заранее установленного давления она срабатывает, производя в окружающую среду выхлоп сжатого воздуха, вследствие чего давление в рабочем объеме этой камеры резко падает. Затем сжатый воздух поднимает давление во всех пневмокамерах до первоначального, срабатывает активная пневмокамера, и описанный выше процесс повторяется. Частоту выхлопов камеры пневматического излучателя можно регулировать рампой управления.

Следует отметить, что при погружении пневматического излучателя на глубину свыше полуметра образующаяся при выхлопе сжатого воздуха воздушная полость резко расширяется и совершает несколько (как правило, до четырех) постепенно затухающих по амплитуде пульсаций. Пульсирующая газовая полость является источником чередующихся импульсов давления-разряжения за промежуток времени. После пульсаций происходит схлопывание воздушного пузыря, в результате давление во фронте в 2,5...3,0 раза превышает давление в пневматическом излучателе вследствие несжимаемости жидкости. Все это способствует получению мелкодисперсной эмульсии.

Для оценки возможности приготовления эмульсии с требуемой стабильностью, а также для последующего рационального использования сырья для производства эмульсии необходимо определить зависимость между процентным содержанием воды в эмульсии и её стабильностью.

В настоящее время используются методы испытания нефтяных эмульсолов и паст, описанные в [9]. Согласно данному стандарту устанавливаются следующие параметры испытаний: внешний вид; коррозионная агрессивность; стабильность; pH эмульсии; стабильность эмульсола при низких температурах; стабильность эмульсола при хранении; содержание свободной щелочи, кислотного числа; общее содержание высокомолекулярных органических кислот.

Эмульсии – это дисперсные системы, состоящие из двух жидкостей, малорастворимых или нерастворимых друг в друге. В зависимости от того, что является дисперсной фазой, различают эмульсии «масло в воде» (прямые эмульсии) и эмульсии «вода в масле» (обратные эмульсии). В [9] метод испытания стабильности эмульсии предназначен для эмульсий типа «масло в воде».

В представляемой работе исследуются эмульсии типа «вода в масле», поэтому метод исследования несколько отличается от изложенного в [9].

Для всех экспериментальных исследований использовались одинаковые по первоначальному химическому составу отработавшие НСП и растворы СМС. Их химический состав определялся в соответствии с методическими указаниями [10] с целью получить раствор нефтесодержащих фракций отработавших НСП и раствор СМС в гексане с предварительным подкислением соляной кислотой и экстрагированием хлороформом с последующим взаимодействием с активированным оксидом алюминия [10]. После отгонки раствора измерялась масса нефтепродуктов. Кроме того, измерялась концентрация поверхностно-активных веществ (ПАВ) в отработавших НСП и растворах СМС, играющих немаловажную роль при последующем получении эмульсии. Исследования проводились фотометрическим методом, основанным на образовании сложных комплексов йода, активированного хлористым барием с неионогенными ПАВ. Измерялось помутнение раствора в результате реакции, интенсивность которого пропорциональна концентрации ПАВ.

С целью повышения достоверности экспериментов в каждой серии опытов создавались одинаковые условия – давление в сети сжатого воздуха, частота импульсов, температура, процентное содержание веществ, влияющих на стабильность эмульсии и время перемешивания.

Способ подготовки компонентов к опыту: в ёмкость заливалась вода (её объем определялся по высоте столба жидкости); затем добавлялся эмульгатор (объем которого измерялся мерной колбой), жидкость перемешивалась до полного растворения эмульгатора при помощи пневматического излучателя; после этого добавлялся отработавший смазочный материал НСП, который предполагалось использовать в качестве основы для приготовления эмульсии. Компоненты нагревались при помощи трубчатого электронагревателя.

Схема проведения экспериментов была следующей: после перемешивания в течение 15 минут (так как большее время перемешивания не даёт ощутимого влияния на стабильность) бралась проба с поверхности и со дна жидкости; добавлялась вода для получения нового процентного соотношения вода – НСП (в которую уже был введён эмульгатор с целью сохранения процентного соотношения жидкость/эмульгатор); затем проверялась температура жидкости (при необходимости проводился дополнительный подогрев); компоненты вновь перемешивались в течение 15 минут и т.д.

Измерение объёмов жидкости проводилось путем измерения её глубины в рабочей ёмкости, диаметр которой известен.

Стабильность приготовленной эмульсии оценивалась по количеству выделившейся воды за промежуток времени от 1 до 30 дней. Расслоение измерялось по высоте столба жидкости в пробирках.

Стабильность эмульсии (X) (содержание в эмульсии избыточной воды, находящейся в неэмульгированном состоянии) в процентах вычислялась по формуле

$$X = \frac{v_1}{v} \cdot 100,$$

где v_1 – объем воды, выделившейся из эмульсии, мл; v – объем испытуемой эмульсии, мл.

Экспериментальное исследование влияния содержания воды в эмульсии на её стабильность. Исследования проводились на опытно-промышленной установке по приготовлению эмульсии ударно-волновым способом на ОАО Полоцкий завод «Проммашремонт».

В качестве основы для приготовления эмульсии использовались отработавшие НСП и СМС, смазка ОАО Полоцкий завод «Проммашремонт». С целью экономного расхода материалов, необходимых для экспериментов, была изготовлена небольшая ёмкость (объёмом 40 л), в которую для проведения экспериментов из опытно-промышленной установки переставлялся пневматический излучатель.

При помощи пульта управления устанавливалась частота импульсов (1 импульс в секунду) при давлении в сети подвода сжатого воздуха 0,4 МПа. В качестве эмульгатора использовались поочередно составы 1 и 2, взятые в количестве 1 % от приготовленной эмульсии [4; 5].

Результаты проведенных экспериментов проиллюстрированы рисунками 1–6.

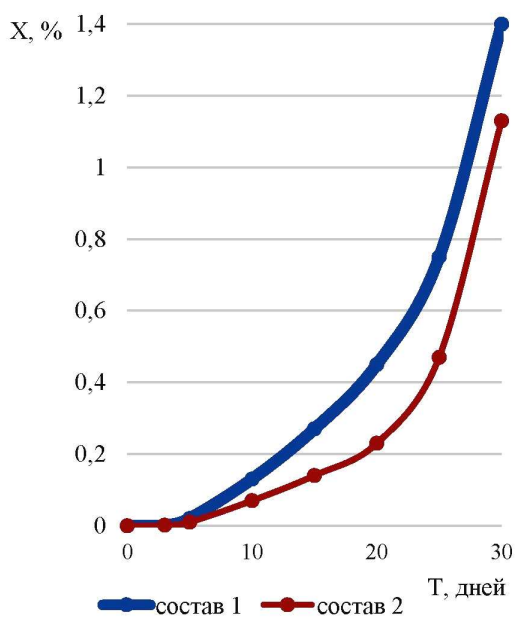


Рис. 1. Зависимость стабильности эмульсии X от времени T при содержании воды 30 %

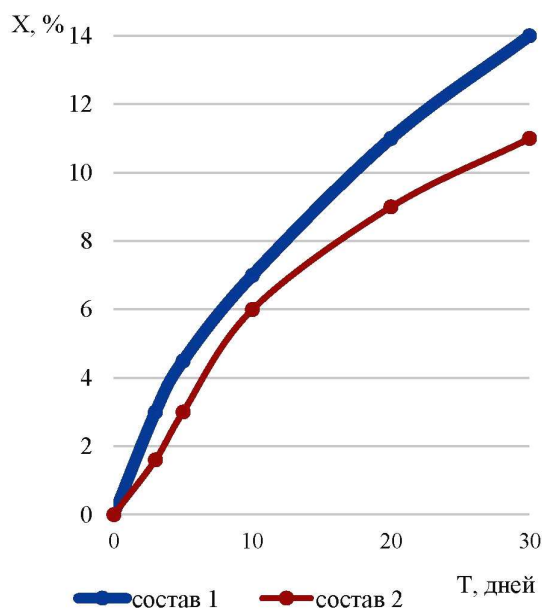


Рис. 2. Зависимость стабильности эмульсии X от времени T при содержании воды 40 %

Установлено, что с увеличением процентного содержания воды стабильность эмульсии уменьшается. При содержании воды 70...80 % получается нестабильная эмульсия, которая практически сразу начинает расслаиваться: при содержании воды 80 % в течение первых трех дней объем выделившейся воды составил 40...45 % от первоначального объема эмульсии (рис. 6); при содержании воды 70 % в течение первых пяти дней объем выделившейся воды составил 30...37 % (рис. 5).

Результаты экспериментальных исследований показали, что промышленное использование эмульсий, содержащих 50...60 % воды, крайне затруднительно, так как в течение первых 10 дней объем выделившейся воды составляет 17...22 % от первоначального объема эмульсии с содержанием воды 60 % (рис. 4), а при содержании воды 50 % – 10...12 % (рис. 3).

В эмульсии с содержанием воды 40 % в течение первых трех дней после изготовления объем выделившейся воды, как правило, не превышал двух процентов (см. рис. 2). Такая стабильность позволяет предприятиям по производству железобетонных изделий, имеющих у себя на предприятии установку по

производству эмульсии с помощью пневматического излучателя, приготавливать эмульсию для смазки форм при изготовлении железобетонных изделий непосредственно перед использованием. В результате предприятия смогут экономить значительные объемы сырья для производства эмульсии на основе отработавших нефтесодержащих продуктов.

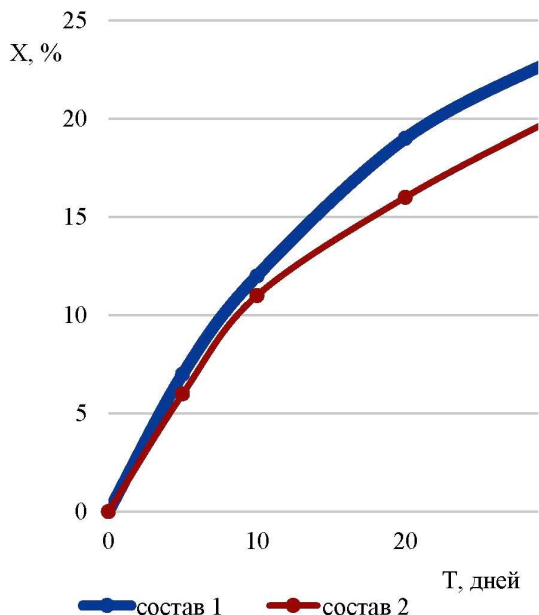


Рис. 3. Зависимость стабильности эмульсии X от времени T при содержании воды 50 %

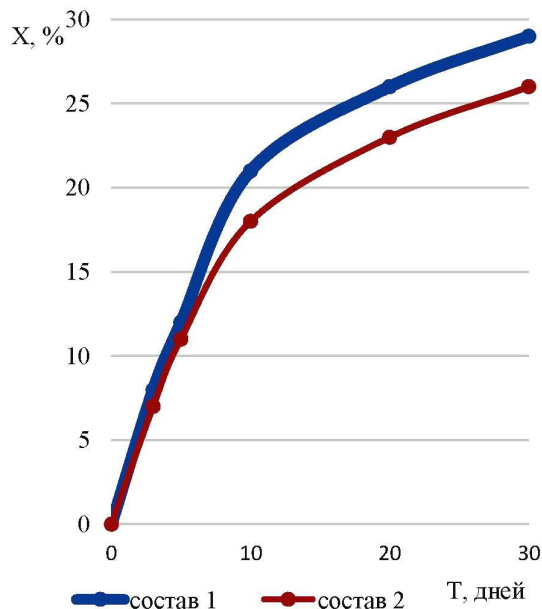


Рис. 4. Зависимость стабильности эмульсии X от времени T при содержании воды 60 %

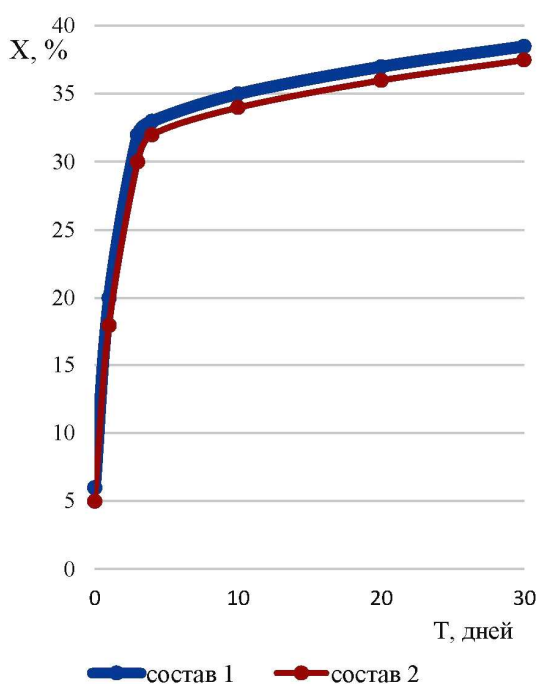


Рис. 5. Зависимость стабильности эмульсии X от времени T при содержании воды 70 %

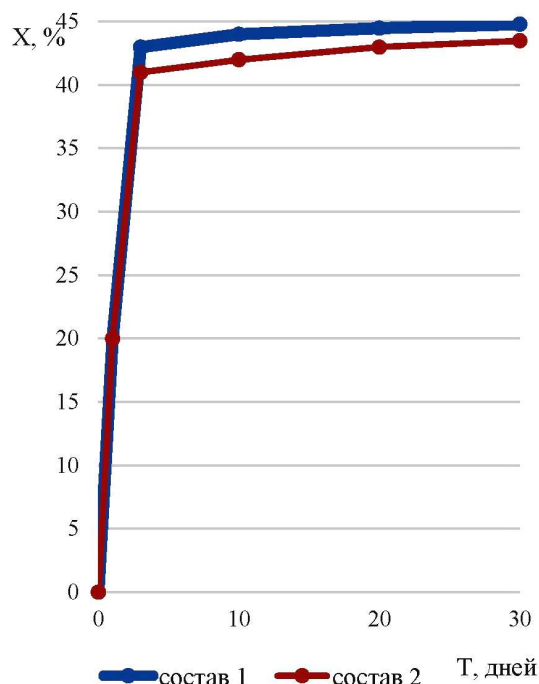


Рис. 6. Зависимость стабильности эмульсии X от времени T при содержании воды 80 %

При содержании воды 30 % от объема эмульсии получается стабильная эмульсия, в которой объем выделившейся воды в течение 30 дней после изготовления 0,8...1,5 % (см. рис. 1), что делает возможным приготовление эмульсии не только для нужд самого предприятия, но и для коммерческой реализации другим предприятиям. Такую эмульсию можно использовать в качестве смазки для форм при изготовлении железобетонных изделий либо добавки к топливу для котельных [4; 5].

При использовании предприятиями технологии приготовления эмульсии с помощью ударных волн, возникающих при работе пневматического излучателя, особое внимание следует обратить на отработавшие растворы ТМС, имеющиеся на предприятии. Эти растворы содержат в своем составе, наряду с НСП, значительное количество различных поверхностно-активных веществ, которые практически невозможно выделить из раствора и утилизировать. Добавление к отработавшим НСП (вместо воды) растворов отработавших ТМС позволит не только экономить воду, НСП и эмульгаторы, необходимые для приготовления стабильной эмульсии, но и значительно улучшить экологическую обстановку в регионе за счет снижения объемов растворов отработавших ТМС попадающих в сточные воды.

Выводы

1. Доказана возможность приготовления эмульсии с требуемой стабильностью на основе отработавших нефтесодержащих продуктов и растворов технических моющих средств с помощью ударных волн, возникающих при работе пневматического излучателя.
2. Определено оптимальное содержание воды в эмульсии, позволяющее получить эмульсию со стабильностью, достаточной для ее промышленного использования в качестве смазки форм при производстве железобетонных изделий.
3. Результаты исследований позволяют усовершенствовать технологию приготовления эмульсии с помощью ударных волн, возникающих при работе пневматического излучателя.
4. Использование предприятиями предложенной технологии позволяет решить вопросы охраны труда и здоровья работников предприятий, а также защиты окружающей среды от вредного воздействия отработавших НСП и растворов ТМС.

ЛИТЕРАТУРА

1. Руденко, Б.А. Полициклические ароматические углеводороды и их влияние на окружающую среду / Б.А. Руденко, Э.Б. Шлихтер. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1994.
2. Гриценко, А.И. Экология. Нефть и газ / А.И. Гриценко, Г.С. Аكوпова, В.М. Максимов. – М.: Наука, 1997.
3. Нефтепродукты отработанные. Общие технические условия: ГОСТ 21046-86. – Минск: Госстандарт Респ. Беларусь, 2012.
4. Kuzmich, R. Emulsol on the basis of used oil product / R. Kuzmich, A. Maksimchuk, V. Dronchenko // National and European dimension in research: Materials of junior researches III conf.: in 3 parts. – Part 1. Tecnology. – Novopolotsk, PSU, 2011. – P. 40–41.
5. Дронченко, В.А. О возможности использования отработанных нефтепродуктов для производства эмульсола / В.А. Дронченко // Материалы, оборудование и ресурсосберегающие технологии: материалы междунар. науч.-техн. конф. – Могилев, 2009.
6. Gopal, E.S.R. Rheology of Emulsions / E.S.R. Gopal. – Oxford, 1963. – 130 p.
7. Эмульсии / под ред. Ф. Шермана; пер с англ. под ред. А.А. Абрамзона. – Л.: Химия, 1972. – 448 с.
8. Иванов, В.П. Разрушение поверхности раздела двух несмешивающихся жидкостей при эмульгировании / В.П. Иванов, В.А. Дронченко // Вестн. БрГТУ. – 2014. – № 4(88): Машиностроение. – С. 38 – 42.
9. Эмульсолы и пасты. Методы испытаний: ГОСТ 6243-75. – Минск: Госстандарт Респ. Беларусь, 2012. – 12 с.
10. Акалович, В.В. Методические указания по проведению химического анализа сточных вод / В.В. Акалович, В.А. Малявко. – Минск: Наука и техника, 1989. – 37 с.

Поступила 06.08.2015

THE INFLUENCE OF WATER CONTENT ON THE STABILITY OF THE EMULSION BASED ON OILY EXHAUST PRODUCTS

V. DRONCHENKO

Results of experimental researches of influence of water content on the stability of the emulsion based on oily exhaust products are prepared with the help of shock waves arising from the operation of the pneumatic transducer. On the basis of studies determined the optimal water content in the emulsion, allowing to obtain an emulsion with sufficient stability for its industrial use as a lubricant forms in the production of concrete products. Recommendations to improve the technology, allowing to solve the issues of occupational safety and health of employees and the protection of the environment from the harmful effects of spent oil-containing products and technical solutions of detergents.