

УДК 665.622.43

Л. Н. Бакланенко, В. П. Дубодел, А. В. Бакланенко

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ ЭМУЛЬСИЙ,
ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ НЕФТЕШЛАМА**

В статье рассматривается возможность получения стабильных водомасляных эмульсий из нефтешлама, полученного при дренировании, пропарке нефтепроводов, емкостей и резервуаров.

Проведено исследование стабильности смеси раствора кальцинированной соды в воде с нефтешламом.

Ключевые слова: эмульсия, нефтешлам, нефтепродукты, переработка, ИК-спектр, кальцинированная сода.

Введение. Отходы нефтеперерабатывающего производства, применяемые при проведении исследований, представляли собой нефтешламы Мозырского нефтеперерабатывающего завода, которые образуются в процессе дренирования и пропарки нефтепроводов и резервуаров для хранения и транспортирования нефти.

Твердые механические примеси в исследуемых образцах нефтешлама состоят из оксидов металлов (в основном железа) с небольшим содержанием глинисто-песчаных пород. В нефтепродуктах, кроме летучих фракций, присутствует небольшое количество асфальто-смоляных компонентов. С точки зрения физической химии, нефтешлам является агрегативно-устойчивой водно-нефтяной эмульсией с дисперсной минеральной фазой, образованной частицами оксидов металлов.

Для проведения исследований эмульсию из нефтешлама отстаивали в течение 7 суток, затем сливали верхний слой, оставив в осадке около 20 % первоначального объема, и фильтровали через сито с размером ячейки 0,5 мм для удаления случайных крупных примесей.

Нефтешлам подвергался регенерации методом электрокоагуляции. Перед электрокоагуляцией он имел следующий состав: масло свободное нефтяное – 30 %, масло полуэмульгированное – 5 %, масло эмульгированное – 5 %, загрязнения – 10 %, остальное вода.

После электрокоагуляции нефтешлам отделяли от воды и загрязнений. В качестве эмульгатора применяли кальцинированную соду (ГОСТ 9179-77). Рабочие смеси готовили путем смешения воды (или раствора кальцинированной соды в воде) с нефтешламом при температуре 50–60° С до получения однородной смеси.

В ходе испытаний контролировали стабильность смеси и при ее расслоении фиксировали высоту (объем) образовавшихся слоев. Для определения содержания воды в нефтешламе применяли методы термогравиметрического (ТГА) и дифференциально-термического (ДТА) анализов. Кривые ТГА и ДТА снимали на дериватографе (фирма МОМ, Будапешт), используя образец постоянной массы.

На рисунке 1 представлены кривые ТГА и ДТА для исходного нефтешлама. На термогравиметрической кривой в области температур 90–120° С наблюдается интенсивное уменьшение массы образца, обусловленное выделением воды из нефтешлама. Соответственно в этой области температур на кривой ДТА имеется пик (рисунок 1, кривая 1'), подтверждающий эндотермический характер процесса.

Для сравнения на рисунке 1 приведена кривая ТГА для воды. Видно, что интенсивное уменьшение массы образца происходит уже при 50° С и заканчивается при 105° С. Очевидно, что нефтепродукт блокирует испарение воды и поэтому заметное падение массы начинается лишь при температуре, близкой к температуре кипения воды. Подтверждением этому

может служить кривая ТГА смеси нефтепродукта с водой (рисунок 1, кривая 2).

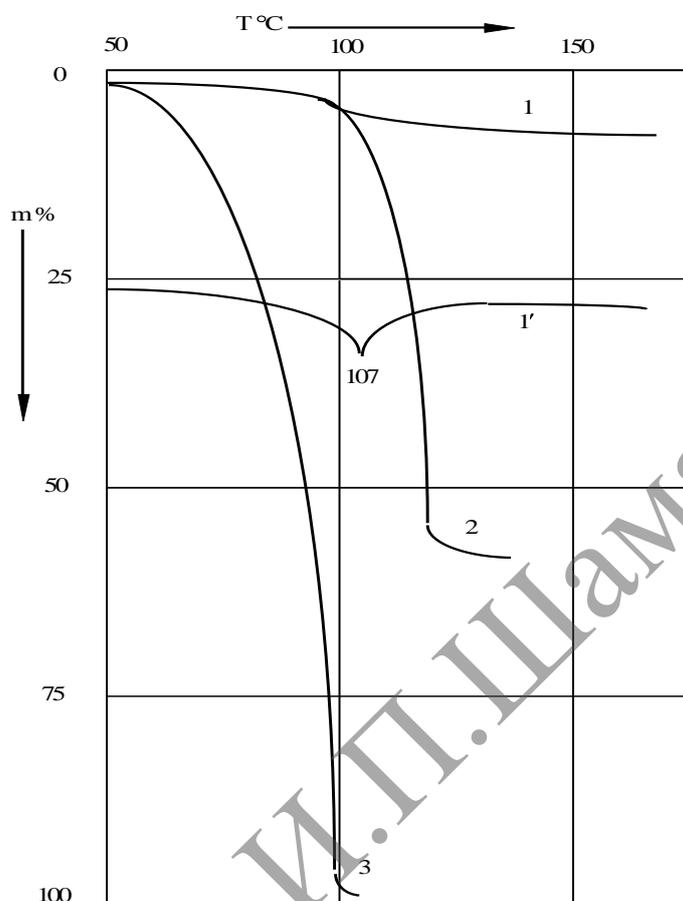


Рисунок 1. – Изменение массы в зависимости от температуры при термогравиметрическом (ТГА) 1-3 и дифференциально-термическом (ДТА) 1' анализах исходного нефтепродукта (1, 1'), воды (3) и смеси нефтепродукта с водой (2)

В данном случае устойчивой эмульсии не образуется и смесь довольно быстро расслаивается на исходные компоненты. В результате кривые ТГА для нефтепродукта и его смеси с водой (рисунок 1, кривые 1, 2) вплоть до температуры 100° С совпадают, то есть вода из-под слоя нефтешлама практически не испаряется.

На рисунке 2 приведены ИК-спектры поглощения исходного нефтешлама. В спектрах наблюдаются полосы поглощения в области 3200–3500 см⁻¹ и 1670–1690 см⁻¹ обусловленные, соответственно, валентными и деформационными колебаниями связи О-Н в молекулах воды. Полосы поглощения в области 1300–1500 см⁻¹, и 2700–3000 см⁻¹ связаны с деформационными и валентными колебаниями связи С-Н в молекулах масла. Исследуемый нефтешлам является относительно однородным материалом, так как ИК-спектры поверхностного и глубинного слоев по существу не отличаются.

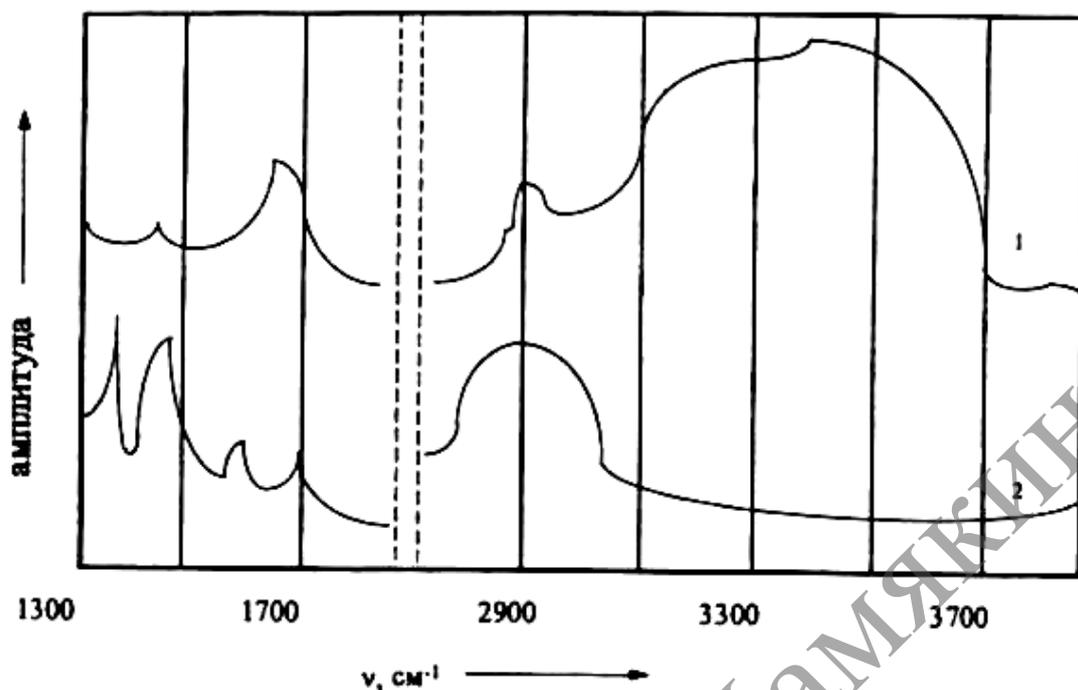
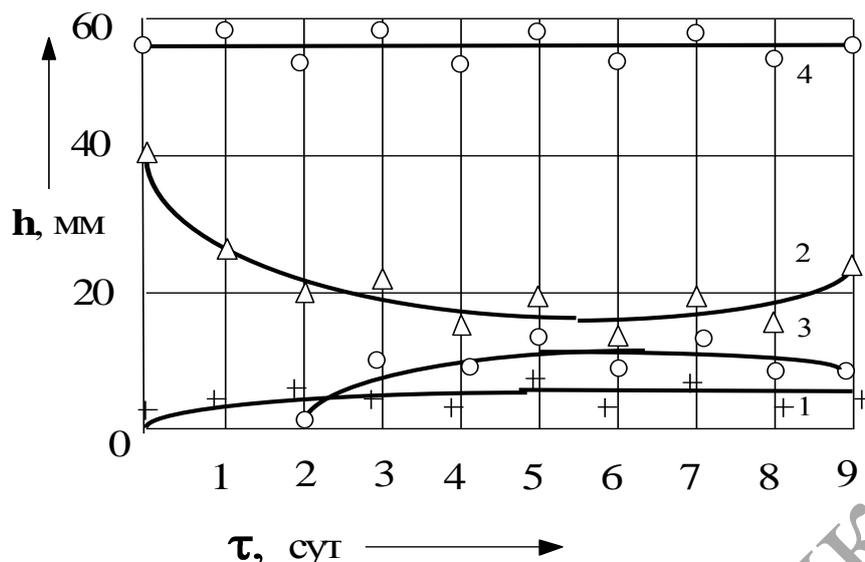


Рисунок 2. – ИК-спектры поглощения исходного нефтешлама

Используя в качестве эмульгатора кальцинированную соду, довольно легко удастся получить однородную эмульсию, которая, однако, через 2–3 часа выдержки расслаивается на два слоя. Верхний слой имеет темно-коричневый цвет и представляет собой обратную эмульсию типа «вода в масле». В нижнем слое находится прямая эмульсия типа «масло в воде», имеющая молочный цвет.

На рисунке 3 представлены данные по изменению толщины слоев этих эмульсий в процессе выдержки эмульсии при комнатной температуре. Через одни сутки выдержки на поверхности эмульсии образуется слой масла (в дальнейшем слой I), толщина которого медленно нарастает (рисунок 3, кривая 1). Несколько позже между слоями обратной (слой II) и прямой (слой IV) суспензии возникает разделительный слой (слой III). Толщина слоя III через 4–5 суток устанавливается на постоянном уровне (рисунок 3, кривая 3). Можно считать, что с этого момента обратная эмульсия становится стабильной и может использоваться для различных целей (антикоррозийной защиты, смазки металлических форм в производстве бетонных и железобетонных изделий и для получения СОЖ и т. д.). В отличие от обратной, прямая эмульсия имеет высокую стабильность с начального момента разделения исследуемой эмульсии на два слоя (толщина слоя IV в процессе выдержки не меняется (рисунок 3, кривая 4)). Поэтому прямую эмульсию можно уже на начальной стадии выдержки отделять и повторно использовать на различных технологических операциях металлообработки.



1 – слой масла; 2 – слой обратной эмульсии, типа «вода в масле»;
 3 – разделительный слой; 4 – слой прямой эмульсии, типа «масло в воде»
 Рисунок 3. – Зависимость толщины слоев эмульсии от продолжительности выдержки смеси исходного нефтешлама с водой и кальцинированной содой

Слой I и III образуются, в основном, за счет материала слоя обратной эмульсии, поскольку увеличение их толщины сопровождается эквивалентным уменьшением толщины слоя II. Эти слои не являются устойчивыми образованиями, и в процессе длительной выдержки можно наблюдать их расслоение. Слой I разделяется на слои окисленного и неокисленного продукта, а в слое III вначале происходит образование нескольких слоев, которые затем преобразуются в два слоя. Наблюдая за превращениями внутри слоя III, можно видеть, что выделяющаяся внутри его масляная компонента смеси через слой обратной эмульсии постепенно поступает в слой I.

Представление экспериментальных данных по формированию слоев I–IV являются особо наглядными, если изменение объемов слоев приводить в нарастающем итоге на фоне постоянного объема смеси.

Таким образом, разделение смеси исходного нефтешлама с водой с использованием в качестве эмульгатора кальцинированной соды позволяет получить три вида стабильных продуктов: масло, прямую и обратную эмульсии, пригодных к дальнейшему использованию.

Список основных источников

1. Бакланенко, Л. Н. Технология повторного использования отработанных регенерированных смазочно-охлаждающих жидкостей: моногр. / Л. Н. Бакланенко. – Мозырь : УО МГПУ им. И.П.Шамякина, 2008. – 95 с.

Lyudmila Baklanenko, Vladimir Dubodel, Alexei Baklanenko

**CONSISTENCY INVESTIGATION OF EMULSION
DERIVED FROM OIL SLIME**

Summary. The article is devoted to availability of sustainable water and oil emulsion derived from oil slime that has been produced while drainage, steam cleaning of petrol pipes, tankages and basins.

Consistency investigation of blends solution consisted of sodium carbonate and water mixed with oil slime was conducted.

Keywords: emulsion, oil slime, oil products, processing, infra-red spectrum, sodium carbonate.