

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
Факультет екологічної безпеки, інженерії та технологій  
Кафедра хімії і хімічної технології

ДОПУСТИТИ ДО ЗАХИСТУ  
Завідувач випускової кафедри  
\_\_\_\_\_ А. Кустовська  
« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2021р.

**КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА  
(ПОЯСНЮВАЛЬНА ЗАПИСКА)**

**ВИПУСКНИКА ОСВІТНЬОГО СТУПЕНЯ «БАКАЛАВР»**

за спеціальністю: 161 «Хімічні технології та інженерія»  
освітньо-професійної програми «Хімічні технології палива та вуглецевих  
матеріалів»

**Тема: «Деемульгування нафтових і паливних  
емульсій»**

Виконавець: студентка 405 групи Поліщук Юлія Петрівна \_\_\_\_\_

Керівник: доцент, к.х.н. Максимюк М.Р. \_\_\_\_\_

Нормоконтролер: доцент, к.х.н. Максимюк М.Р. \_\_\_\_\_

Київ 2021

НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
Факультет екологічної безпеки, інженерії та технологій  
Кафедра хімії і хімічної технології  
Спеціальність: 161 «Хімічні технології та інженерія»  
ОПП «Хімічні технології палива та вуглецевих матеріалів»

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

\_\_\_\_\_ А. Кустовська

« \_\_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2021р.

## ЗАВДАННЯ

### на виконання кваліфікаційної роботи

Поліщук Юлії Петрівни

1. Тема роботи: «Деемульгування нафтових і паливних емульсій», затверджена наказом ректора від 01.04.2021р. № 530/ст.
2. Термін виконання роботи: з 24 травня 2021 р. по 20 червня 2021 р.
3. Вихідні дані до роботи: модельні системи водно-паливних емульсій I роду, приготовлених на основі дизельного палива марки «Л».
4. Зміст пояснювальної записки: Вступ. Розділ 1. Емульсії та методи їх розшарування. Розділ 2. Об'єкти та методи дослідження. Розділ 3. Вплив методів відстоювання та флотації на розшарування водно-паливних емульсій дизельне паливо-вода. Висновки. Список бібліографічних посилань використаних джерел.
5. Перелік обов'язкового графічного (ілюстраційного) матеріалу:
  - таблиці з експериментальними даними та результатами обчислень процесу розшарування водно-паливних емульсій I роду шляхом відстоювання та флотаційним методом;

графіки залежності ступенів розшарування водно-паливних емульсій від часу відстоювання та від концентрації флотореагенту.

#### 6. Календарний план-графік

№ з/п	Завдання	Термін виконання	Відмітка про виконання
1.	Одержання теми. Пошук та аналіз літератури за темою дипломної роботи.	24.05.2021	
2.	Опрацювання літературних джерел з даної теми	24-28.05.2021	
3.	Опрацювання методів та методик розшарування водно-паливних емульсій та приготування модельних систем цих емульсій	29-30.05.2021	
4.	Проведення експериментальних досліджень з розшарування водно-паливних емульсій I роду методом відстоювання та флотації, використовуючи флотаційну установку пневматичного типу	31.05.- 02.06.2021	
5.	Обробка експериментальних даних	03-04.06.2021	
6.	Узагальнення матеріалу, оформлення дипломної роботи, підготовка доповіді та презентації.	04-06.06.2021	
7.	Захист дипломної роботи	16.06.2021	

Дата видачі завдання: « 24 » травня 2021 р.

Керівник дипломної роботи \_\_\_\_\_ к.х.н., доц. Максимюк М.Р.

Завдання прийняла до виконання \_\_\_\_\_ Поліщук Ю.П.

## РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка до кваліфікаційної роботи: «Деемульгування нафтових і паливних емульсій» містить 59 с., 10 рис., 7 табл., 44 літературні джерела.

Мета роботи: дослідження процесу розшарування водно-паливних емульсій (дизельне паливо-вода) методами відстоювання та флотації.

Об'єкт дослідження: процес розшарування прямих водно-паливних емульсій.

Предмет дослідження: модельні водно-паливні емульсії типу дизельне паливо-вода.

Методи дослідження:

1. Методи розшарування водно-паливних емульсій: відстоювання в часі за кімнатної температури (18°C) та з нагріванням (до 30°C).

2. Флотаційний метод з використанням установки пневматичного типу з та без додавання флотореагентів.

3. Метод аналізу ступеня розшарування водно-паливних емульсій з використанням приладу фотоелектроколориметра марки КФК-2.

В роботі розглянуті питання розшарування водно-паливних емульсій I роду (дизельне паливо-вода) шляхом відстоювання у часі за температур 18°C та 30°C, а також методом флотації з використанням та без використання флотореагентів. На основі отриманих результатів встановлено, що флотаційний метод є більш ефективним для розшарування емульсій такого типу. Результати дипломної роботи рекомендується використовувати в технологічних процесах, пов'язаних з розшаруванням прямих водно-паливних емульсій або під час навчального процесу.

ЕМУЛЬСІЯ, ВОДНО-ПАЛИВНА ЕМУЛЬСІЯ, ДИЗЕЛЬНЕ ПАЛИВО У ВОДІ,  
КОАГУЛЯНТ, СУЛЬФАТ АЛЮМІНІЮ, ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНА РЕЧОВИНА,  
НАТРІЙ ДОДИЦИЛСУЛЬФАТ

## ЗМІСТ

ВСТУП	7
Розділ 1. Емульсії та методи їх розшарування	9
1.1. Емульсії як дисперсні системи	9
1.1.1. Класифікація емульсій	10
1.1.2. Стійкість емульсій	11
1.1.3. Основні методи отримання емульсій	12
1.2. Нафтові і паливні емульсії	19
1.2.1. Нафтові емульсії	19
1.2.2. Паливні емульсії	21
1.3. Методи розшарування емульсій	23
1.3.1. Коалесценція як метод руйнування емульсій	23
1.3.2. Седиментація як метод руйнування емульсій	24
1.4. Способи деемульгування емульсій	25
1.4.1. Деемульгування емульсій I роду	26
1.4.2. Деемульгування емульсій II роду	29
1.5. Висновки до розділу	30
Розділ 2. Об'єкти та методи дослідження	31
2.1. Об'єкти дослідження	31
2.1.1. Дизельне паливо	31
2.1.2. Водно-паливна емульсія I роду	32
2.1.3. Сульфат алюмінію як коагулянт	33
2.1.4. Додецилсульфат натрію як поверхнево-активна речовина	35
2.2. Методи дослідження	37
2.2.1. Метод відстоювання для розшарування емульсій I роду	37
2.2.2. Метод флотації для розшарування емульсії I роду	38
2.2.3. Визначення ступеня розшарування водно-паливної емульсії за допомогою фотоелектроколориметра марки КФК-2	40
2.3. Висновки до розділу	41

Розділ 3. Вплив методів відстоювання та флотації на розшарування прямої водно-паливної емульсії дизельне паливо-вода	43
3.1. Розшарування водно-паливної емульсії (дизельне паливо-вода) у часі шляхом відстоювання	43
3.1.1. Вплив коагулянту сульфату алюмінію на розшарування водно-паливної емульсії (дизельне паливо/вода)	45
3.1.2. Вплив поверхнево-активної речовини натрій додецилсульфату на розшарування водно-паливної емульсії (дизельне паливо/вода)	47
3.1.3. Вплив поверхнево-активної речовини та коагулянту на розшарування водно-паливної емульсії (дизельне паливо/вода)	49
3.2. Розшарування водно-паливної емульсії (дизельне паливо-вода) у часі шляхом флотації	50
3.2.1. Вплив флотореагентів на розшарування водно-паливної емульсії методом флотації	51
3.3. Узагальнення результатів та рекомендації щодо їх використання	52
3.4. Висновки до розділу	53
Висновки	55
Список використаних літературних джерел	56

## ВСТУП

**Актуальність теми.** На сьогоднішній день емульсії та емульговані системи використовують у багатьох галузях промисловості, а також для різних потреб народного господарства. В процесі дослідження нафтових родовищ утворюються стійкі нафтові емульсії, які виникають під час видобування нафти та змішуванні її з пластовою водою. Відповідно, до складу води, входять різні мінеральні солі, які сприяють високій корозійній активності, яка викликає певні труднощі при транспортуванні нафти та її подальшої переробки. Руйнування нафтових або паливних емульсій має досить вагоме значення для екологічної безпеки. Наприклад, при аварії на будь-якому нафтопереробному заводі (НПЗ) сприяє витіканню нафтопродуктів, які згодом потрапляють у ґрунтові або стічні води.

Процес стабільності і нестабільності емульсій є досить важливим для ряду технологічних процесів таких як виробництво харчових продуктів, косметичних засобів, медичних препаратів, створення якісних паливно-мастильних матеріалів, а також процесів очищення емульгованих стічних вод від цих виробництв.

Поява великої кількості інформації в області емульгування та деемульгування сприяло прогресу в їх виробництві та розділенні.

**Мета дипломної роботи:** дослідження процесу розшарування водно-паливних емульсій I роду типу дизельне паливо/вода методами відстоювання та флотації.

**Для досягнення мети необхідно виконати наступні кроки:**

1. На основі наукової літератури визначити поняття «водно-паливна емульсія I роду».
2. Розглянути методи розшарування нафтових та паливних емульсій, зокрема, водно-паливної емульсії I роду.
3. Експериментально довести ефективність розшарування водно-паливної емульсії методом відстоювання у часі та флотації.
4. За результатами методів відстоювання та флотації, порівняти ступені розшарування моделей водно-паливних емульсій I роду (дизельне паливо/вода) за

допомогою фотоелектроколориметра КФК-2. Довести ефективність цих методів, порівнюючи значення.

**Об'єкт дослідження** - процес розшарування прямих водно-паливних емульсій.

**Предмет дослідження** - модельні водно-паливні емульсії типу дизельне паливо-вода.

**Методи дослідження.** Методи розшарування водно-паливних емульсій: відстоювання в часі за кімнатної температури (18 °С) та з нагріванням (до 30 °С). Флотаційний метод з використанням установки пневматичного типу з та без додавання флотореагентів. Метод аналізу ступеня розшарування водно-паливних емульсій з використанням приладу фотоелектроколориметра марки КФК-2.

**Наукова новизна одержаних результатів.** Проведені експериментальні дослідження показали, що для розшарування нафтових і паливних емульсій I роду доцільно використовувати методи відстоювання емульсій в часі та флотації бажано доповнюючи один другого. На першому етапі відстоювання, а далі флотація.

**Практичне значення одержаних результатів.** Аналізуючи результати досліджень можна сказати, що метод відстоювання та безреагентної чи реагентної флотації можна пропонувати для нафтової промисловості, наприклад, для очищення стічних вод НПЗ на очисних спорудах підприємства, а також для такого типу вод інших різних галузей народного господарства.. За результатами флотації (див. табл. 3.6) видно, що безреагентна флотація є досить ефективною. Проте, при додаванні до емульсії мінімальної концентрації коагулянту сприяє досягненню максимального результату у 88 %. В якості флотореагентів під час флотації емульсії було підібрано коагулянт сульфат алюмінію та поверхнево-активну речовину натрій додецилсульфат, які і дали досить гарний результат порівняно з простим відстоюванням. Флотаційний процес проводили на установці пневматичного типу.

**Особистий внесок випускника.** Випускник зробив аналіз наукової літератури за темою роботи. Студент разом з дипломним керівником підібрав та підготував об'єкти дослідження., а також опрацював методи дослідження. Самостійно провів експериментальні дослідження процесів розшарування водно-



паливних емульсій. Зробив відповідні розрахунки, на основі яких побудував графіки залежності.

Інтерпретацію результатів проводив з керівником дипломної роботи.

# РОЗДІЛ 1. ЕМУЛЬСІЇ ТА МЕТОДИ ЇХ РОЗШАРУВАННЯ

## 1.1. Емульсії як дисперсні системи

Емульсії – це дисперсні системи, в яких одна рідина є дисперсною фазою, а інша – дисперсійним середовищем. Такі вільнодисперсні системи одержують за певних умов. Дві рідини, які складають емульсію, повинні не змішуватися одна з іншою і не розчинятися одна в одній, а також їх полярність повинна суттєво відрізнятися. Невід’ємною частиною будь-якої емульсії є емульгатори, які є стабілізаторами системи [1].

Умовно емульсії є відношенням агрегатного стану рідкої дисперсної фази до агрегатного стану рідкого дисперсійного середовища [2].

Цей вид дисперсних систем може досить тривало існувати. У емульсіях частинки дисперсної фази мають форму сфери (краплини), радіус яких коливається в межах від  $10^{-7}$  до  $10^{-5}$  м. Розмір сфер, або краплин, у тисячі разів більше, ніж у поверхнево-активних речовин [3,4].

На рис. 1.1. представлена дисперсна система ( $D_{\text{сист.}}$ ), яка складається з дисперсійного середовища ( $D_{\text{серед.}}$ ) та дисперсної фази ( $D_{\text{ф.}}$ ). На границі поділу фаз спостерігаються поверхневі явища (ПЯ) [5].

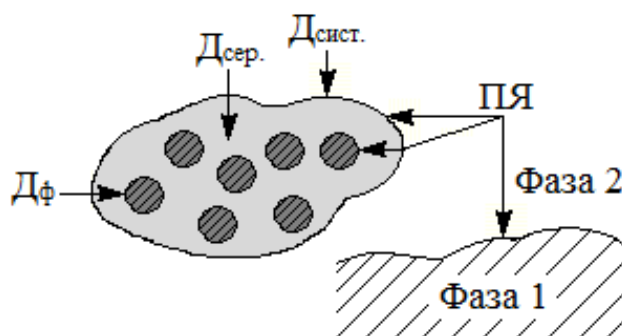


Рис. 1.1 Будова дисперсної системи і ймовірні місця локалізації поверхневих явищ

Емульсії мають широке застосування у сучасному світі. Яскравими прикладами є яєчний жовток, кисломолочні продукти, різноманітні соуси, а також штучно створені косметичні засоби, маргарин, мастила тощо.

Водні емульсії є найпоширенішими в природі, дисперсійним середовищем яких є відповідно вода, а дисперсною фазою – будь-яка неполярна рідина (жир, олія тощо) [3,4].

Емульсії можуть утворюватися самовільно або завдяки мехнічному диспергуванні. Вони можуть проявляти як позитивні, так і негативні властивості [6].

### **1.1.1. Класифікація емульсій**

Емульсії класифікують за такими ознаками:

- I. За полярністю дисперсійного середовища і дисперсної фази:
  - I роду, або прямі;
  - II роду, або зворотні.

Емульсії I роду (емульсія масла у воді) складаються зі сфер неполярних рідин, які розподілені в полярних дисперсійних середовищах.

Емульсії II роду (емульсія води в маслі) мають сильно полярну дисперсну фазу, а дисперсійне середовище слабо неполярне або неполярне [2].

Експериментально можна визначити тип емульсії. Для цього додають певну кількість рідини, яка є складовою фаз. За цим методом можна побачити, що, якщо емульсія досить легко розчиняється, то рідина, яку додали, проникає в безперервну частину системи, яка і буде дисперсійним середовищем. Тобто, емульсії I роду (прямі) легко розбавляються полярною рідиною (в основному, водою), а II роду – неполярною (органічною рідиною як, наприклад, маслом).

Інший спосіб визначення типу емульсії – барвник, який повинен розчинятися тільки в одній з фаз. Якщо барвник розчиняється в дисперсійній фазі, то зафарбуються у колір барвника тільки краплі, які можна побачити за допомогою мікроскопа. Відповідно, якщо барвник розчиняється у дисперсійній фазі, то зафарбовується вся

система. У практиці часто використовують водорозчинні барвники. Наприклад, метилоранж, діамантовий синій, судан III, фуксин тощо[5].

II. За концентрацією дисперсної фази:

1. *Розведені емульсії* ( $C \leq 0,1$  мас. %), як правило, високодисперсні. Вони утворюються без введення емульгаторів. Електрофорез певною мірою властивий для цієї класифікації. Цей вид емульсії схожий до ліофобних золь за електрокінетичними властивостями систем і за агрегативною стійкістю, яка пояснюється малою концентрацією частинок. Тобто, при такій агрегативній стійкості ймовірність зіткнення цих частинок дуже мала.

2. *Концентровані емульсії* ( $C > 74$  мас. %) мають дуже малий розмір частинок, тому такі системи можна віднести до мікрогетерогенних. Цей вид емульсій легко піддається седиментації. Чим більше різниця густини фаз, тим легше седиментує. І навпаки, якщо густина дисперсійного середовища нижче, то спостерігається зворотня седиментація, тобто, частинки спливають.

3. *Висококонцентровані*, або їх ще називають *желатиноподібними* ( $C > 74$  мас. %) мають таку характерну рису як деформування крапель. Завдяки деформуванню крапельки приймають форму багатогранника. Механічні властивості висококонцентрованих емульсій виявляються зі збільшенням концентрації. Тобто, при збільшенні концентрації ці емульсії набувають властивостей гелю (наприклад, їх можна порізати ножем) [1].

### 1.1.2. Стійкість емульсій

Взагалі, стійкість таких систем характеризується співвідношенням густини фаз. Тобто, чим густина дисперсної фази ближче до густини дисперсійного середовища, тим емульсія більш стійка [1].

Зазвичай стійкість у часі характеризується швидкістю розшарування емульсії, а також часом існування окремих крапель, які контактують з іншими. Щоб визначити швидкість розшарування вимірюють об'єм, або висоту, відшарованої

фази. Вимірювання проводять через певні інтервали часу після утворення емульсії [2].

Емульсії агрегативно і седиментаційно нестійкі. Седиментаційна стійкість емульсії характеризується залежністю від густини фаз емульсії. За співвідношенням густини дисперсної фази і густини дисперсійного середовища результат може бути більшим чи меншим за одиницю, тому ми можемо спостерігати осідання краплинок (седиментація) в дисперсійному середовищу або їх спливання [7].

Агрегативна нестійкість пояснюється надлишком поверхневої енергії на міжфазній поверхні. Агрегативна стійкість емульсій характеризується процесом довільного утворення агрегатів завдяки злиття окремих крапельок, який дістав назву «коалесценція».

Великий вплив на таку стійкість має тривалість існування кожної краплі, швидкість розшарування та наявність у системі емульгатора [1].

### **1.1.3. Основні методи отримання емульсій**

Спочатку потрібно добре обдумати оптимальні варіанти, аби отримати стійку емульсію з максимальною кількістю крапель однієї із рідин. Сфери (краплі) необхідного діаметру можна одержати різними методами [8].

Існують такі найбільш поширені способи отримання емульсій:

1. *Конденсаційний метод*. Існують два методи конденсації: фізичні та хімічні. Прикладами фізичних методів є охолодження істинного розчину, заміна розчинника, отримання колоїдних розчинів, які піддаються зовнішньому впливу, та конденсація пари. До хімічних методів конденсації належать: відновлення, окиснення, гідроліз або подвійний обмін.

Принцип методу конденсації краще всього показано на рис. 1.2., на якому показано пристрій, розроблений Зумнером [9]. В процесі приготування емульсії пара однієї рідини здійснює інжекцію під поверхню іншої, яка утворює зовнішню фазу, або дисперсійне середовище. В таких умовах відбувається перенасичення пару, після чого він конденсується у вигляді крапельок близько 1 мкм. Потім відбувається

процес стабілізування їх в рідині, яка містить емульгатор. Необхідну нам рідину, яка буде диспергувати, нагрівають у окремому посуді, при цьому обов'язково контролюється температура нагрівання і тиск, значення яких повинні бути постійними і не перевищувати певні значення.

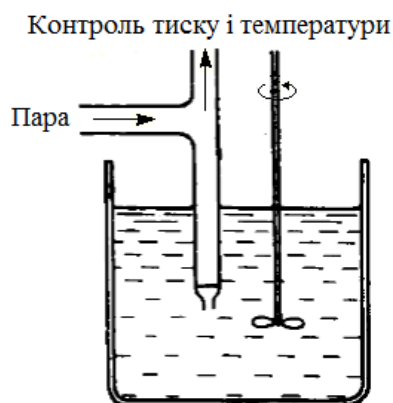


Рис. 1.2. Принципова схема конденсаційного методу

Певний вплив на розмір крапель, що утворюються, має емульгатор, тиск інжектваної пари та діаметр сопла. Протягом всього часу нагрівання під соплом користуються допоміжною рідиною задля створення незмінних умов. Коли установка набуде потрібних значень температури і тиску, посудину з допоміжною рідиною швидко замінюють на посудину з рідиною, яка буде виступати дисперсійним середовищем у процесі приготування емульсії. Останню витримують при незмінній температурі і обережно перемішують для рівний розподілу центрів краплеутворення.

За конденсаційним методом навіть при малих концентраціях емульсій досить легко отримати краплі розмірами до 20 мкм.

2. *Диспергаційні методи.* За цими методами апаратура, яка необхідна для приготування емульсій, характеризується широким інтервалом потужності [8]. Диспергування, яке відбувається за допомогою різноманітних способів подрібнення, називається штучним механічним. Подрібнення буває грубим, середнім та дрібним.

Для машин-подрібнювачів характерними є принципи розколювання, роздавлювання, удару та інші. У момент подрібнення тверде тіло зазнає пружних або пластичних деформацій, які після припинення навантаження зникають

(пружинні) або не призводять до відновлення форми і розмірів твердого тіла (пластичні) [9].

3. *Метод струшування.* Прикладом є заповнення пробірки двома рідинами та енергійним їх струшуванням. Ефективнішим є струшування ривками з постійним інтервалом. Достатній час для отримання будь-якої емульсії становить 10 секунд. Вже подальше збільшення інтервалу не дає потрібного результату (рис. 1.2 [9]).

Такий метод не застосовується для отримання емульсій у великих масштабах, але метод струшування достатньо простий для теоретичного аналізу.

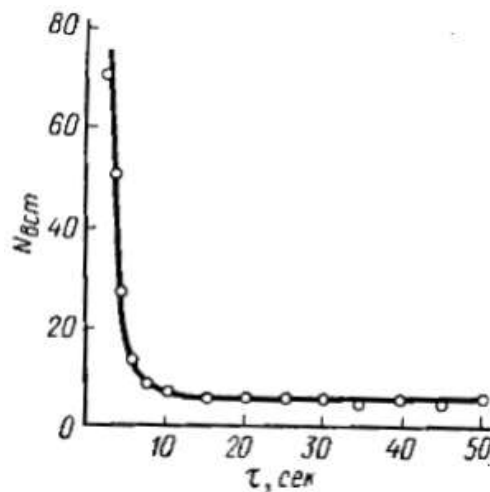


Рис. 1.2. Струшування ривками, його ефективність

Між двома рідинами плоска поверхня стає хвилястою і така деформація відбувається при кожному поштовху. Хвиляста поверхня при подальших струваннях зростає і перетворюється на форму, схожу на пальці. Такі пальцевидні відростки з часом руйнуються на малі крапельки. В межах 5 секунд відбувається даний процес. Малий час суттєво впливає на усі параметри, пов'язані зі струшуванням.

Збільшення інтервалу між струшуваннями сприяє швидкому завершенню процесу. У інших випадках буде неповне утворення крапель - це і є поясненням ефективності струшування ривками.

При ручному струшуванні розмір крапель становить 50-100 мкм і вони приймають форму куль. Відповідно, для одержання менших за розміром крапель потрібно перемішувати більш енергійно. Якщо ж необхідно отримати краплі

певного розміру, то струшування повинно бути зі строго фіксованою швидкістю. Завдяки такому способу можна отримати краплі будь-якого розміру [8].

4. *Емульгування звуковими та ультразвуковими хвилями.* Вперше Лукис і Вус (1927) [2 ] провели дослід утворення емульсій під впливом ультразвуку, який базувався на праці з кварцевим генератором великої потужності та частотою 200 кГц.

Межі ультразвукових частот для емульгування перевищують ті, що чує людина, і вони поширюються до  $10^9$  Гц. Емульгування потребує ультразвук великої потужності. Найефективніша потужність для цього процесу лежить в межах 20 – 50 кГц [2].

Щодо впливу звуку, то за рахунок перетворення електричної енергії у високочастотні коливання відбувається збудження звукових хвиль у рідинах. Для таких коливань використовують спеціальні пристрої, які називаються трансдуцерами. Цей пристрій перетворює одну форму енергії в іншу і використовується при частотах понад 100 кГц. Існує чотири типи перетворювачів:

- рідинноструменеві;
- п'єзоелектричні;
- магніострикційні;
- електромагнітні.

Розглянемо типову установку (рис. 1.3), яка використовується в лабораторних умовах [8].

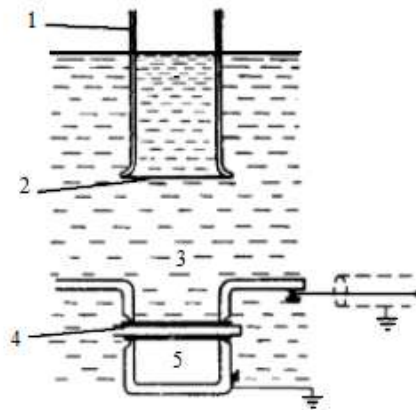


Рис. 1.3. Принципова схема емульгування ультразвуком: 1 – ємність для емульгування; 2 – акустичне вікно; 3 – середовище для передавання;



4 – пластинка трансдучера; 5 – повітряна «подушка».

До пластини трансдучера напруга якого близько 5000 В і високої частоти. На рисунку показана трансдучерна пластина у трансформаторній оливі, яка є своєрідним ізолятором від великої напруги та надмірних механічних коливань. Над працюючою пластинкою утворюється такий собі «оливний фонтан», який і є ультразвуковим полем. Для емульгування рідину наливають в спеціальний посуд з акустичним вікном, а потім вже підготовлений посуд поміщають у «фонтан». Необхідний спеціальний посуд виготовляють із тонкого пластмасового або металічного листа. Через акустичне око починають проходити звукові коливання, внаслідок чого починається процес емульгування рідини у посуді. У повітряній «подушці» відображається вся звукова енергія, надаючи посилення хвилям, які піднімаються на верх [8].

5. *Електричний метод.* Емульгування за допомогою електричного «дроблення» використовується досить давно, але тільки зараз стало більш популярне.

Вперше Наваб і Мазон (1958) [2] практично отримали монодисперсну емульсію, застосовуючи електричне диспергування. Суть цього методу полягала у тому, що дисперговану рідину поміщали у посудину, яка закінчувалася капілярною воронкою, до якої позитивним полюсом під'єднували джерело з високою напругою. Посудину, в якій знаходиться рідину, вставляли у велику круглодонну колбу, на дно якої поміщали заземлений металічний електрод і заливали рідину, яка виконувала роль дисперсного середовища. Маленькі краплі, що утворювалися при витіканні з капіляра, потрапляли у рідину і утворювали емульсію.

Таким методом отримували емульсії з різними розмірами частинок, регулюючи потужність і проміжок між капіляром і рідиною. Розмір таких частинок коливається в межах 1 - 10 мкм.

Для покращення властивостей емульсій до колби, яка постійно переміщується, додають емульгатори. Завдяки їх додаванню отримали емульсії двох видів: олія/вода і навпаки. Концентрація таких емульсій становить до 30%.

Електричний метод має і позитивні, і негативні сторони. Головна перевага – це висока монодисперсність утворених емульсій, а недолік – процес емульгування за певних в'язкостей проходив з деякими труднощами або взагалі не відбувався.

6. *Мимовільне емульгування* – це процес, який відбувається без витрат енергії. Наприклад, виявлення мимовільного процесу у двокомпонентній гетерогенній системі за відсутності емульгатора при температурі, близької до критичної температури взаємного розчинення рідин. Поверхневий натяг за цієї температури стає менше  $1 \cdot 10^{-4}$  Дж/м<sup>2</sup>. Відповідно за таких умов відбувається мимовільне утворення емульсії і вона є термодинамічно стійкою. Така стійкість пояснюється надлишком поверхневої енергії у процесі утворення крапель і компенсується ентропійним фактором, який характеризується прагненням до рівномірного розподілу речовини в об'ємі системи. Такій емульсії властиве насичення розчином однієї рідини в іншій.

Вперше мимовільне емульгування було відкрито Гедом в 1878 році. Після чого було знайдено багато систем рідин, яким характерне це явище, але його механізм і досі викликає багато запитань [2].

7. *Використання емульгаторів*, які сприяють утворенню дисперсії в основній, стабілізуючи частинки емульсії і зменшуючи поверхневий натяг. На властивості одержаних емульсій впливає природа та концентрація емульгатора [10].

Емульгатори характеризуються гідрофільно-ліпофільним балансом (ГБЛ) - це відношення гідрофобних груп молекули до гідрофільної. Число ГЛБ якого визначає тип емульсії, яка утворюється. Тобто, від розчинності залежить тип емульсії в тій чи іншій фазі. Фаза, у якій емульгатор добре розчиняється, виступає дисперсійним середовищем. Кожне число гідрофільно-ліпофільного балансу відповідає певному типу. Для емульсій I роду (O/B) це число становить від 10 до 18, а для II роду (B/O) – від 3 до 9 [11, 12].

Існують такі основні типи емульгаторів:

1. Колоїдні поверхнево-активні речовини (ПАР).
2. Неорганічні електроліти.
3. Високомолекулярні речовини.
4. Тонкоподрібнені нерозчинні порошки.

Стабілізація емульсій *колоїдними поверхнево-активними речовинами* характеризується адсорбцією і особливою орієнтацією молекул на поверхні крапель.

Для отримання емульсій I роду найбільш ефективними емульгаторами є солі Натрію жирних кислот, алкілсульфати, алкілсульфонати та інші. Серед жирних кислот найкращі емульгатори – міристинова та лауринова кислоти, які найбільше знижують поверхневий натяг порівняно з іншими.

Емульсії II роду стабілізуються за допомогою ПАР без впливу на поверхневий натяг. На поверхні крапель води відбувається два процеси: утворення плівки різних в'язкостей, ентропійне відштовхування.

Ще більша стабільність спостерігається при використанні *високомолекулярних сполук (ВМС)*: каучука, смоли, гуми, протеїнів, крохмалю та інших полісахаридів, а також синтетичні полімери. ВМС мають довгі цепні молекули і розподіл полярних груп розміщуються горизонтально у площині розподілу «крапля-середовище». Їх використання дає змогу створити на поверхні краплі структурованої міцної плівки.

За допомогою *тонкоподрібнених нерозчинних порошків* відбувається ефективна стабілізація емульсій проти коалесценції. Головними вимогами до порошків можуть бути розмір частинок і кут змочування. Зазвичай дія порошку полягає у запобіганні створенню прошарку між краплями у розчині. Гіпс, графіт та інші тверді порошкоподібні речовини на границі поділу середовища і крапель скупчуються за рахунок вибіркового скупчення твердих тіл.

Найменш ефективними емульгаторами є *неорганічні електроліти*. Наприклад, якщо до суміші «вода-олія» додати тіоцетат калію (KNCS) невеликої концентрації, то ми отримаємо тимчасову розведену пряму емульсію. Стабілізація процесу відносна. Тому цей тип емульгаторів занадто слабкий для отримання емульсій необхідної концентрації та довготривалого її існування [2].

## 1.2. Нафтові і паливні емульсії

Розгляд саме нафтових і паливних емульсій є найдоречнішим, адже ці типи емульсій відіграють важливу роль під час переробки, транспортування та, відповідно, під час зберігання палив.

### 1.2.1. Нафтові емульсії

Рідка природна суміш, до складу якої входять різноманітні вуглеводні і невелика кількість органічних сполук, називається *нафтою*. Завдяки тому, що нафта в більшості випадків залягає з вуглеводнями газоподібного стану, то вона є досить цінною корисною копалиною.

Так як нафта – це гірська порода, то вона відноситься до групи осадових порід, до якої входять також піски, глини, вапняки, кам'яна сіль і т.д.

До складу нафти входить суміш вуглеводнів, які різняться молекулярною масою і знаходяться у рідкому стані через розчинення як твердих, так і газоподібних вуглеводнів.

Кількісний і якісний склад «чорного золота» залежить від його родовища. В залежності від маси нафти, основними компонентами її є вуглець (79,5-87,5 %) і водень (11,0-14,5 %). До складу нафти також входять сірка, кисень та азот, які складають від загальної кількості 0,5-8 %. Ще компонентами нафти у невеликих концентраціях є залізо, мідь, алюміній, нікель, ванадій, хром, молібден, бор, кобальт, магній, барій, стронцій, марганець та миш'як. Ці елементи не перевищують 0,02-0,03 % від маси нафти [13].

Завдяки цим компонентам утворюються різноманітні органічні і неорганічні сполуки, які і складають нафту. У зв'язаному стані знаходяться лише кисень і азот, а сірка перебуває у вільному стані або ж переходить у сірководень. Понад 425 вуглеводневих сполук складають нафтову суміш. Більшість нафтових вуглеводнів можна розділити на три основні групи: метанові; нафтонові; ароматичні. Крім вуглеводнів, в нафті також активні хімічні сполуки і інших класів. Сукупність цих

всіх класів сполук складає одну групу – гетеросполуки. Складних гетеросполук у нафтовій суміші може міститися понад 380 одиниць, в яких відбувається процес додавання сірки, кисню та азоту до вуглеводневих ядер.

*Нафтовими емульсіями* називається механічна суміш нерозчинних одна в одній нафти і пластової води, які інтенсивно змішуються у процесі видобування нафти зі свердловин. Під час переробки нафти можна спостерігати збільшення вмісту води, яка в результаті їх взаємодії в більшості випадків утворює стійкі нафтові емульсії. У природним умовах розшарування нафтової емульсії здійснюється методом відстоювання, яке проводять протягом великого проміжки часу. У природі існують і такі емульсії, які з роками не розділяються. Як правило, у таких емульсіях здійснюється часткове розшарування, тобто ми можемо спостерігати між шаром води та нафти утворюється проміжний прошарок (емульсійний) [13, 14].

Забарвлення нафтових емульсій в діапазоні кольорів від світло-жовтого до темно-коричневого. Нафта у таких емульсіях виступає дисперсійним середовищем, а вода, відповідно, дисперсною фазою. Найчастіше така система «нафта-вода» є гідрофобною, тобто у воді емульсія спливає, а у бензині, наприклад, - рівномірно розділяється. Рідше зустрічаються емульсії типу «нафта у воді», тоді система гідрофільна і у воді спостерігається рівномірний розподіл, а у бензині або іншому розчиннику – тоне.

У нафті добре розчиняються мила нафтових кислот (алюмінієві, залізні магнієві або кальцієві), які допомагають у ході утворення саме гідрофобних емульсій. Для утворення гідрофільної емульсії типу «нафта у воді» застосовують натрієві мила, які добре розчиняються у воді, через що на поверхневому шарі відбувається адсорбція.

Якщо у емульсії присутні обидва типи емульгаторів, то можливий її перехід з одного типу в інший. Такий принцип застосовують в більшості випадків для руйнування емульсії.

Такі фізико-хімічні властивості як дисперсність, густина, в'язкість, стійкість та електричні властивості характеризують нафтові емульсії.

Наприклад, дисперсністю називається ступінь подрібнення в середовищі дисперсної фази (речовини). Тобто, дисперсність є характеристикою розміру крапель, який знаходиться в межах від 0,1 до 100 мкм. Щодо в'язкості нафтових емульсій, то вона дещо вища за в'язкість води, нафти. Від вмісту води, кількості розчинених солей або кислот у воді та дисперсності самої емульсії залежить електрична провідність [15].

### 1.2.2. Паливні емульсії

*Паливом* називаються горючі речовини, які можуть перебувати у газоподібному, рідкому або газоподібному стані. Спалювання цих горючих природних або штучних речовин слугує джерелом теплової енергії. Важливим компонентом будь-якого палива є вуглець.

Класифікують паливо за такими ознаками:

I. За агрегатним станом:

- 1) тверде (вугілля, торф, горючі сланці, антрацит, дрова, кокс, напівкокс, брикети тощо);
- 2) рідке (нафта, гас, мазут, дизельне паливо, бензин, солярове масло, синтетичне паливо і т.д.);
- 3) газоподібне (природний, попутний, доменний, коксовий та інші гази).

II. За походженням:

- 1) природне, яке є продуктом біологічних та хімічних перетворень.

Видобувається воно у такому вигляду, в якому утворилося;

- 2) штучне, яке створене людиною, а саме відповідною переробкою палива.

III. За призначенням:

- 1) технологічне;
- 2) енергетичне;
- 3) місцеве;
- 4) привозне [16, 17].

*Паливними емульсіями* називають гомогенні дисперсні системи, до складу яких входять дві, нерозчинні одна в одній, рідини, що утворюються в продуктах переробки нафти. Яскравими прикладами паливних емульсій можуть слугувати система «вода-мазут», «вода-бензин», «вода-дизельне паливо», «вода-масло». Для продажу продуктів нафтопереробки вкрай необхідне видалення з них води.

Зокрема, ще в 60-х роках минулого століття почалося вивчення водно-паливних та водно-мазутних палив [18].

На сьогоднішній день найбільш перспективним є утворення та використання водно-паливних емульсій, які дають змогу більш раціонально використовувати паливо та менше забруднюють навколишнє середовище шкідливих компонентів.

Водно-паливна емульсія (ВПЕ) – це система, компонентами якої є вода (дисперсна фаза), діаметр крапель якої близько 0,1 – 10 мкм, та відповідно паливо (дисперсійне середовище). В таких емульсіях досить часто використовують емульгатор, який перешкоджає злиття крапель. Для водно-паливних емульсій емульгаторами зазвичай слугують поверхнево-активні речовини, наприклад, солі вищих жирних кислот (магнієві, алюмінієві або кальцієві), каучук, синтетичні полімери, різні смоли тощо. В останні роки найбільш широко використовуються ПАР на основі олеїнової кислоти або її солей, високодисперсні мінеральні порошки, а також продукти синтезу окису етилену, сульфонування жирних спиртів. Для утворення більш-менш стійкої емульсії достатньо 1 % емульгатора.

Переваги сучасних водно-паливних емульсій:

- висока економічна ефективність, завдяки якій зменшуються витрати палива;
- зменшення видів в атмосферу вуглекислого газу, окису азоту та сірки;
- виключається вміст чадного газу (CO) та сажі;
- зменшення кородуючої дії на паливну систему;
- наявність широкого діапазону робочих температур;
- збільшення процент вигорання палива, поданого у паливну систему;
- зменшення часу горіння залишків сажі [19].

Якість водно-паливної емульсії залежить від певних показників: однорідність крапель, час розшарування, в'язкість. На стабільність ВПЕ суттєво впливає розмір частинок і дисперсність водної фази.

Щодо в'язкостей водно-паливних емульсій, то їх визначають різноманітними методами. Методика вимірювання в'язкості і вся інформація про процес описується у багатьох спеціальних роботах. Популярним методом є вимірювання в'язкості віскозиметром, методику використання якого описують в ГОСТ 25271-93 [20].

### **1.3. Методи розшарування емульсій**

Питання руйнування емульсій, як і їх утворення, має теж важливе значення. За допомогою деемульгування можна провести багато технологічних процесів, таких як виробництво вершків та масла з молока, каучуків із латексу та багато інших. Також деемульгування є основою для зневоднення сирію нафти за рахунок зниження вмісту води до 1%, очищення стічних вод і т.д. [2].

Деемульгування – це процес руйнування будь-якої емульсії, тобто, зворотній емульгуванню. Деемульгування характеризується збільшенням крапель емульсії внаслідок коалесценції. Розшарування рідин, які входять до складу емульсії, може бути як повне, так і часткове. Будь-який вид деемульгування можливий у тому випадку, коли дія емульгатора стає неефективною [21].

Руйнування емульсій можна здійснити двома способами, а саме коалесценцією або седиментацією.

#### **1.3.1. Коалесценція як метод руйнування емульсій**

Іншими словами, коалесценція – це повне руйнування емульсії, у процесі якого відбувається виділення окремих чистих її компонентів. Процес деемульгування проходить у дві стадії:

- 1) флокуляція частинок;
- 2) власне коалесценція.



Стадія флокуляції передбачає утворення краплями дисперсної фази агрегатів, які при перемішуванні досить легко розкладаються. Друга стадія характеризується необоротним процесом, а саме злиттям крапель в одну велику в агрегаті. Необоротність полягає у можливості руйнування великих крапель і відтворенні емульсії тільки за умови сильного перемішування. При коалесценції розшарування фаз переконатися наочно [2].

### 1.3.2. Седиментація як метод руйнування емульсій

Седиментація – це процес осідання частинок дисперсної фази під дією сили тяжіння у дисперсійному середовищі, наприклад, у гравітаційному полі або ж в полі відцентрових сил

Відділення вершків від молока є прикладом седиментації. Проте у цьому випадку спостерігається утворення двох емульсій, одна фаза з яких більш збагачена. Як відомо, жирність вершків (30-35%) більша, ніж у молоці (8-10%).

За умови, що густина краплі більша за густину більш тяжкої рідини

( $\rho > \rho_0$ ) під дією сили тяжіння крапля спускатиметься на дно. Отже, осадження частинок - це наслідок утворення великих крапель з різною густиною.

Умови для проведення седиментації для типових емульсій:

- швидкість седиментації дорівнює декільком сантиметрам на добу;
- $\rho > \rho_0 \approx 0,2 \text{ г/см}^3$ ;
- в'язкість 0,01 Па;
- радіус краплі приблизно 1 мкм.

Щоб прискорити процес часто використовують центрифугування. Адже відцентрова швидкість в центрифугі у сотні разів більша за швидкість вільного падіння [2].

## 1.4. Способи деемульгування емульсій

У промисловості емульсії деемульгують такими методами:

- термічними;
- електричними;
- механічними;
- хімічними.

*Термічні методи.* Очевидно, що більшість емульсій можна розділити на компоненти звичайним нагріванням, яке прискорює хімічні реакції, зменшує в'язкість та змінює природу поверхневого шару.

Можливе і заморожування, внаслідок якого відбувається зародження кристалів льоду, які поступово збільшуються, поглинаючи воду. У прямій емульсії за умови замороження спостерігається стиснення олійних крапель. Безперечно, будь-яка розчинна сіль здатна кристалізуватися в різних частинах емульсій, затим руйнуються оболонки крапель.

Протистояти заморожуванню тільки ті емульсії, краплі яких захищені жорсткою оболонкою, але вони при довгому зберіганні при низькій температурі нестійкі.

*Електричні методи* застосовуються у разі заряджених крапель та їх нейтральністю. У випадку нейтральних краплин за умови постійного чи змінного електричного поля створюється дипольний момент, внаслідок якого відбувається коалесценція диполів.

Деемульгування електричними методами реалізовується спеціальними апаратами.

*Механічні методи.* Деякі емульсії, наприклад, нафтові, характеризуються великим розміром частинок. Відстійники досить часто застосовуються для розшарування, але при відстоюванні маленькі все одно залишаються у зваженому стані. Час відстоювання може бути різноманітний, для деяких емульсій вистачає і 1 годину.

Найефективнішим пристроєм для осадження, як було зазначено раніше, є центрифуга. При її обертанні більш легка рідина збирається поблизу центру, а тяжка – виштовхується до периферії і відводиться. Для відділення рідин центрифугування можна здійснити за декілька хвилин [2].

Суть *хімічних методів* полягає у знищенні бар'єрів, які перешкоджають коалесценції. Завдяки хімічним речовинам, які називають деемульгаторами, відбувається нейтралізація дії захисного шару, наприклад, руйнування адсорбційних шарів, на що добре впливають сірковуглець ( $CS_2$ ) та тетрахлорметан ( $CCl_4$ ).

Стабілізовані емульгаторами емульсії I роду можна зруйнувати, додавши електроліти з полівалентними іонами. Такі іони перетворюють емульгатор в малорозчинну форму у воді і стискають подвійний електричний шар.

Для утворення емульсії II типу один емульгатор у системі нейтралізують іншим. Додавання, наприклад, спиртів викликають процес витіснення емульгаторів, після чого відбувається розчинення плівок і починається коалесценція.

Кожний деемульгатор повинен мати оптимальні властивості, які необхідні для окремої емульсії [2].

Спільними методами розділення емульсій I та II роду є відстоювання, відстоювання з підігрівом, фільтрування тощо. Існують і такі способи розшарування, які відрізняються для емульсій. Тобто, для прямих емульсій характерними такі методи як відстоювання, флотація, фільтрування і інші. Для зворотніх емульсій в більшості випадків використовують коагуляцію, адсорбцію, центрифугування, введення деемульгаторів тощо.

#### **1.4.1. Деемульгування емульсій I роду**

Як було зазначено раніше, відстоювання, відстоювання з коагулянтами, флотація та інші методи досить широко застосовуються для деемульгування нафтових прямих емульсій.

*Флотація* - це достатньо ефективний метод розшарування, який дає змогу розділити суміш подрібнених твердих частинок окремих речовин, а також сприяє

виділенню крапель диспергованої рідини з даної емульсії. Інакше кажучи, флотація – це процес видалення з емульсії забруднення, яке піддається впливу бульбашок інертного газу. Відповідно частинки у розчині мають різну змочуваність і можуть накопичуватися на поверхні поділу фаз.

Головна умова флотації – неповне зрошення поверхні флотуючих частинок, яке в більшості випадків відбувається при додаванні необхідної кількості флотореагенту, який слугує своєрідним збирачем непотрібних нам речовин. Продуктами процесу можуть бути пінний продукт, або флотаційна піна, і камерний продукт, який залишається на флотаційній камері після видалення піни.

Вперше процес флотування був досліджений при порівнянні змочуваності мінералів, які розділялися. Якщо в природних умовах різниця у змочуваності мінералів була недостатня для їх розділення, то застосовували флотаційні реагенти.

Елементарний акт флотації, який є основним етапом цього процесу, полягає у закріпленні одиничних частинок на поверхні поділу фаз. Пінний флотаційний процес складається з таких фаз: вода (рід.), мінерал (тв.) та повітря (газ). Можливість елементарного акту залежить від властивостей поверхонь поділу фаз, наприклад, «вода – мінерал», «вода – повітря».

Флотаційні реагенти суттєво впливають на зміну змочуваності, на гідратні шари, змінюючи їх товщину та стійкість. Тому мінеральну поверхню обов'язково потрібно підготувати до процесу флотації, після чого вводити необхідні флотореагенти, які були підібрані заздалегідь і які сильно збільшують гідрофобність флотованих частинок і гідрофільність нефлотованих [22].

*Відстоювання* характерне процесом повільного розділення дисперсної системи (наприклад, емульсії, піни, суспензії тощо) у часі на складові частини: на фазу та середовище. На систему відповідно діє сила тяжіння.

Відстоювання – це найкращий спосіб розділення неоднорідних систем, адже не завжди цей метод гарантує швидке осадження будь-яких частинок. У процесі відстоювання частинки дисперсної фази збираються і або осідають на дні посудини, або піднімаються на поверхню рідини. У високодисперсних системах завдяки коагуляції або флотації спостерігається збільшення частинок дисперсної фази і

відповідно відбувається їх осідання. Структура осаду залежить від фізичних характеристик частинок і, головним чином, від умов проведення відстоювання. Під час відстоювання грубодисперсних систем утворюються досить густі осади, а тонкоподрібнені продукти полідисперсних суспензій – пухкі гелеподібні.

Головні параметри відстоювання – швидкість осідання частинок та час проведення експерименту. Взагалі, відстоювання – це простий та поширений метод розділення або очищення рідин від механічних домішок. На мою думку, недолік цього способу – час. Застосовується відстоювання під час підготовки води для технологічних і побутових потреб, для виділення необхідних продуктів з певних дисперсних систем на промислових підприємствах, для очищення стічних вод та обробки каналізаційних стоків [23].

Процес *фільтрування* призначений, наприклад, для очищення стічних вод від тонкодисперсних механічних домішок, які мають малу концентрацію і не осіли при відстоюванні. Для розшарування використовують пористі перегородки, в яких у процесі залишається тверда фаза.

Фільтрують рідини різними за конструкцією фільтрами, які повинні відповідати умовам: мати високу ефективність виділення домішок, а також максимально швидко фільтрувати, тобто, пропускати рідину. Фільтри для очищення можуть бути як одношаровими, так і багатшаровими, але останні більш ефективні.

Фільтрування емульгованих нафтопродуктів здійснюють за участі пінополіуретану, який завантажується на фільтри. Гідрофільність або гідрофобність поверхні фільтру має досить важливе значення при фільтруванні. Якщо поверхня гідрофобна, то збільшується ймовірність адгезії (злипання) частинок, ніж на гідрофільній. Гідрофільна поверхня фільтру сприяє утворенню гідратної плавки і у разі її пошкодження на цих ділянках відбувається прилипання окремих частинок [22].

## 1.4.2. Деемульгування емульсій II роду

Зворотні нафтові емульсії можна розділити за допомогою таких методів як коагуляція, адсорбція, центрифугування, введення у емульсію деемульгаторів тощо.

Процес відділення осаду за допомогою центрифуги, в якій відбувається обертання рідини в перфорованому барабані, який щільно закривається, називається *центрифугування*. Осад з внутрішньої поверхні барабана центрифуги безперервної дії усувають пульсуючим або шнековим способом.

Самочинний процес, у ході якого компоненти системи або суміші перерозподіляються між фазою та поверхневим шаром, називається *адсорбцією*. Внаслідок адсорбції збільшується концентрація речовини на межі поділу фаз. Існує два типи адсорбції:

- 1) динамічна, у процесі якої відбувається фільтрування через шар сорбенту;
- 2) статична за умови, введення подрібненого сорбенту в рідину.

Силікагель, активоване вугілля, торф або цеоліти можна використовувати як сорбенти.

*Коагуляцію* досить часто застосовують для очищення стічних вод з метою зменшення часу відстоювання води та прискорення відділення колоїдно-розчинних домішок [24].

*Електрохімічний* метод виділення розчинених електролітів базується на використанні електродіалізу та електроосмосу. Як правило, цей метод застосовується для видалення іонів кольорових металів з розчинів, а також для підготовки води, наприклад, для подальшого діалізу [25].

*Ведення деемульгаторів* у зворотні емульсії призводить адсорбції частинок дисперсної фази в поверхневому шарі, який завдяки насиченню рідини деемульгаторами зменшує його механічну стійкість. Під час зіткнення окремих частинок фази, процес їх злиття значно полегшується і відповідно легше руйнується емульсія. Без використання деемульгаторів робота будь-якого нафтопереробного заводу неможлива, адже деемульгатор необхідний для знесолення та зневоднення

нафти. Для розшарування емульсії типу «вода у нафті» витрата деемульгаторів може складати до декількох сотень грам на 1 т емульсії. Руйнування емульсії В/Н відбувається при використанні неіонних поверхнево-активних речовин, які синтезують на основі окису пропілену або етилену [24].

### **1.5. Висновки до розділу**

На основі аналізу наукової літератури з'ясовано, що емульсії є невід'ємною частиною нафтової промисловості, яка має багатоступеневі технологічні процеси, в результаті чого можна отримати широкий асортимент нафтопродуктів. Нафтові і паливні емульсії – це механічні суміші нафти або палива з водою, яку для подальшої реалізації продукту, необхідно видаляти.

Щодо розшарування емульсій, то для прямих емульсій бажано використовувати такі методи як відстоювання, флотацію, фільтрування, в той час як для зворотних емульсій доречно використовувати коагуляцію, адсорбцію або центрифугування. Введення деемульгаторів є ефективним як для емульсій обох типів, залежно від природи та концентрації як деемульгатора так і емульсії.

В більшості випадків серед нафтових і паливних емульсій зустрічаються прямі емульсії (I роду), розшарування однієї з яких і стала метою даної роботи.

## РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

### 2.1. Об'єкти дослідження

В даній роботі розглядалися наступні об'єкти дослідження:

- модельна водно-паливна емульсія I роду (дизельне паливо у воді);
- деемульгатори:
  - а) коагулянт (сульфат алюмінію);
  - б) поверхнево-активна речовина: додецилсульфат натрію.

#### 2.1.1. Дизельне паливо

*Дизельне паливо* – це рідкий продукт, одержаний на основі середніх фракцій нафти, температура кипіння яких знаходиться в межах 200- 350 °С. Взагалі, дизельне паливо (ДП) користується значним попитом в всіх країнах світу. Широко застосовується для двигунів автомобільного, водного та залізничного транспорту, у промисловості, сільському господарстві та військовій техніці. Головним показником будь-якого дизельного палива є його показник займистості, від якого залежить потужність та економічні показники ДП. Цей показник називається *цетановим числом (ЦЧ)*, визначення якого можна провести за ГОСТ 3122-67 «Топлива дизельные. Метод визначення «цетанового числа». ЦЧ показує вміст цетану в суміші з альфаметилнафталіном [26].

Паливо дизельне являє собою прозору жовту або світло-коричневу рідину. Колір палива залежить від вмісту в ній смол. Густина ДП від 0,79 до 0,97 г/см<sup>3</sup>. Температура спалаху ( $t_{сп.}$ ) в межах 35- 80 °С, але за визначеннями по ASTM D93 не повинна перевищувати 70 °С.

Температура помутніння як якісна характеристика рідкого палива свідчить про присутність у ньому парафіну. Ступінь помутніння певним чином залежить від вмісту води у дизельному паливі [27]. Температуру помутніння палива можна



регламентувати за ГОСТ 5066-2018, суть якого полягає у охолодженні зразка палива і визначенні температури помутніння, появу кристалів і зникнення їх [28].

За хімічним складом дизельне паливо представляє собою суміш циклоалканів (20 – 60 %), алканів (10 - 40 %) і ароматичних сполук (14–30 %) та їх похідних. Молекулярна маса ДП коливається від 110 до 230 а.о.м.

На сьогоднішній день широке застосування одержали дизельні палива двох марок. Згідно з ДСТУ 3868-99 «Паливо дизельне. Технічні умови» ДП поділяється на літнє (Л – 0,2-40,0) та зимове (З – 0,2-(-35) або З – 0,2-(-45)). Літера відповідає сезону, перша цифра – вмісту сірки, друга – температурі спалаху або застигання залежно від марки.

Склад, область застосування, технічні вимоги, безпека та методи проведення випробування детально описані у ДСТУ 3868-99 [29].

У даній роботі використовувалося відпрацьоване дизельне паливо марки «Літнє».

### **2.1.2. Водно-паливна емульсія I роду**

У якості водно-паливної емульсії як об'єкту дослідження використовували емульсію I роду («дизельне паливо у воді»).

Методика створення модельної системи ДП/В. У хімічний стакан ємністю 500 мл за допомогою мірного циліндра наливають 300 мл води, до якого мірною піпеткою додають 0,5 мл відпрацьованого дизельного палива «Л». Суміш двох рідин диспергують (змішують) на протязі трьох хвилин за допомогою електричного міксеру, оберти якого середньої швидкості (I). Одразу після змішування пробу емульсії наливають у кювету та вставляють у фотоелектроколориметр КФК-2, де визначають її вихідну оптичну густину.

Взагалі, водно-паливна емульсія – це суміш вуглеводневого палива та води. Для визначення ступеня розшарування емульсії в більшості випадків використовують метод вимірювання оптичної густини, тобто, визначення світлопроникності. Такий варіант використовується для оцінки паралельних

вимірювань стійкості і ступенів дисперсності декількох емульсій. Крізь емульсію проходить промінь світла з труб Несслера [20] і подає на екран результат, за допомогою якого можна оцінити ступінь розшарування. Завдяки розсіюванню світла можна безпосередньо визначити розмір крапель будь-якої емульсії. Метод світлопроникності більш ефективний для світлопроникних, дуже розбавлених емульсій. У випадку концентрованих емульсій, визначення їх розміру мають певні труднощі через те, що кількість частинок дисперсної фази більше і відповідно вони щільно запаковані. Ще одним методом визначення стабільності більш стабільних емульсій є центрифугування, після якого у мікроскопі встановлюють зміну числа частинок масляної фази (нафти, бензину тощо), яка переходить в одиницю об'єму [20].

Метод отримання водно-паливної емульсії в значній мірі впливає на її якість. Механізм утворення емульсії базується на подрібненні дисперсної рідкої фази одночасно стабілізуючи утворену структуру за допомогою додавання поверхнево-активних речовин, коагулянтів.

Як було зазначено раніше, водно-паливні емульсії поділяються на прямі та зворотні. Дисперсною фазою у прямих, або I роду, емульсіях є вода, а у зворотніх – паливо. Проте зворотні водно-паливні емульсії мають кращі експлуатаційні характеристики. Сьогодні застосування зворотніх водно-паливних емульсій є досить важкою задачею через обмежений асортимент необхідних поверхнево-активних речовин, які дають змогу отримати стабільну емульсію. Сучасні зворотні емульсії виходять агрегативно стійкими, але при тривалому зберіганні по висоті стовпа емульсії спостерігається перерозподіл частинок води. Навіть через декілька років водно-паливну емульсію можна відновити до початкового стану звичайним перемішуванням або струшуванням [30].

### **2.1.3. Сульфат алюмінію як коагулянт**

Коагулянти – це речовини, що підвищують ефективність освітлення емульсій у процесі їх відстоювання або просто розшарування. Коагулянти як спеціальні

речовини викликають коагуляцію, тобто злипання окремих частинок, та коагулювання, яке зумовлене випаданням частинок в осад [31].



Сульфат алюмінію, загальна формула якого  $Al_2(SO_4)_3$ , в основному, знаходиться у вигляді кристалогідрату  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ , являє собою білу кристалічну сіль з сірим, рожевим або блакитним відтінком, утворену сильною кислотою і слабкою основою. Така речовина здатна гідролізуватися у водному розчині з утворенням гідроксиду алюмінію  $Al(OH)_3$ , а також іонів  $H^+$  та  $SO_4^{2-}$ , тобто, повний гідроліз солі відбувається в кислому середовищі за рН в області 3-4 [32].

Алюміній сірчаноокислий як коагулянт використовують з метою освітлення, знебарвлення та взагалі очищення стічних вод або вод промислового призначення. Густина кристалогідрату складає близько  $1690 \text{ кг/м}^3$ .

Алюмінію сульфат при нагріванні, прожарюванні розпадається дві речовини:  $Al_2O_3$  та  $SO_3$ . Взагалі, ця речовина досить легко розчиняється у воді [33], що ми і спостерігали під час приготування розчину.

Ми готували розчин  $10 \text{ г/л } Al_2(SO_4)_3$  за співвідношенням (1.1):

$$\frac{m_{(Al_2(SO_4)_3)}}{m_{(Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O)}} = \frac{M_{(Al_2(SO_4)_3)}}{M_{(Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O)}}; \quad (2.1)$$

$$X_{(Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O)} = \frac{10666}{342} = 1,95(\text{г}).$$

Як видно з розрахунків, для отримання розчину відповідної концентрації до  $100 \text{ мл}$  води треба додати  $1,95 \text{ г } Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ .

Сульфат алюмінію має суттєвий недолік – це чутливість до температури води, до якої його додають. Це пояснюється великою гідратацією  $Al(OH)_3$  за низьких температур. У процесі збільшення гідратації спостерігається стабілізація золю гідроксиду і відповідно підвищення його стійкості ефективно впливає швидкість

утворення осаду. Праця з сульфатом алюмінію при низьких температурах визиває певні труднощі, які пов'язані з гальмуванням процесу утворення осаду [33].

Головна перевага алюмінію сульфату – можливість його «сухого» дозування у технологічних процесах. В промисловості коагулянт використовують у великих об'ємах, зберігання якого потребує наявність великих площ для розміщення необхідних ємностей. Насичений коагулянт має кислотні властивості, які при «мокрому» зберіганні впливають на баки, з яких час від часу потрібно виводити розчин і обробляти стінки антикорозійним покриттям [34].

Процес одержання сульфату алюмінію полягає у взаємодії оксиду алюмінію (наприклад, міститься у глині в природних умовах) з сірчаною кислотою. Процес починається з подрібнення та випалювання глини за високої температури (600 °C), після чого її змішують з сульфатною кислотою, яка теж повинна бути підігріта. Після ретельного перемішування з суміші видаляють домішки та випарюють її до потрібної концентрації. Далі утворена речовина охолоджується і відповідно загусає [33].

#### **2.1.4. Додецилсульфат натрію як поверхнево-активна речовина**

Як було зазначено раніше, розшарування емульсій можна досягти додаванням поверхнево-активних речовин як деемульгаторів. Поверхнево-активні речовини – це такі хімічні реагенти, які знижують поверхневий та міжфазний натяг, полегшують розтікання на поверхні, а також вони є своєрідними забруднювачами навколишнього середовища.

Залежно від хімічних ознак поверхнево-активні речовини поділяються на такі групи:

- 1) аніонні, які дисоціюють з утворенням поверхнево-активного аніону;
- 2) катіонні, які дисоціюють з утворенням поверхнево-активного катіону;
- 3) аморфні, які залежно від рН дисоціюють з утворенням поверхнево-активного аніону або катіону.

Поверхнево-активні речовини застосовуються у багатьох галузях промисловості, починаючи з чорної металургії до харчової промисловості. Проте, ПАР мають свої недоліки, а саме при збільшенні їх концентрації на поверхні води утворюються плівки, яка не дає змогу відбуватися газообміну. Тобто, знижується у воді насичення киснем за відсутності газообміну між водою та атмосферою. Також ПАР негативно впливають на організм людини та тварини, погіршуючи стан здоров'я [35].



В даній роботі використовували аніонну поверхнево-активну речовину натрію додецилсульфат, молекулярна формула якого  $C_{12}H_{25}SO_4Na$ . Температура плавлення цієї речовини  $206\text{ }^{\circ}C$ , а розпаду –  $216\text{ }^{\circ}C$ . Густина близько  $1,01\text{ г/см}^3$ .

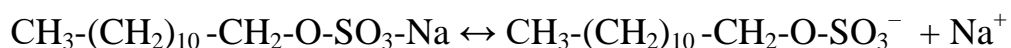
Додецилсульфат натрію (НаДДС) – це поверхнево-активна речовина, яка застосовується у багатьох галузях промисловості (машинні масла, мийні засоби, зубні паста, косметичні засоби). Інша назва НаДДС – це лаурилсульфат натрію.

Аніонні ПАР є досить відомими речовинами, які одержуються у промисловості [36].

НаДДС – це натрієва сіль естеру у вигляді білого порошку, який можна отримати взаємодією додецилового спирту та сірчаної кислоти. Така сіль має певні фізичні властивості:

- горючість;
- температура самозаймання близько  $310\text{ }^{\circ}C$ .
- розчинність у воді.

У водному розчині додецилсульфат натрію стає прозорим, безбарвним та створює досить стійку піну, яку ми і спостерігали під час приготування його розчину. Процес дисоціації НаДДС відбувається за такою схемою [37, 38]:



У даній роботі використовували вихідний розчин НаДДС з концентрацією  $1\text{ мг/л}$ , приготований подібно до формули 2.1.

## 2.2. Методи дослідження

Для дослідження процесу деемульгування модельної емульсії I роду було використано метод відстоювання та флотацію.

### 2.2.1. Метод відстоювання для розшарування емульсій I роду

Відстоювання – це один із механічних методів розшарування емульсій, який передбачає визначення оптимального часу розшарування. Розшарування емульсії у часі можна досягти використовуючи відстійник, який представляє собою ємність з штуцерами подачі емульсії та виведення розділених нафтопродукту і води. Нафтові емульсії розділяють нафтовими вловлювачами різної форми: горизонтальні, вертикальні, радіальні. Швидкість руху води у таких вловлювачах в межах 0,004 – 0,006 м/с [22].

Для методу відстоювання ще одним поширеним апаратом є пісковловлювачі, але їх застосування є доцільним тільки тоді, коли нафтова емульсія містить у собі дисперсні домішки. Домішки можуть з'явитися на будь-якому етапі видобування нафти або її перегонки. Це можуть бути глини, солі, пісок, вміст яких не перевищує 0,15 %. Вони можуть зменшити рухливість будь-якої емульсії, а також впливають на трубопроводи, лотки та пристроях тим, що відкладаються і викликають швидке зношення обладнання. Пісковловлювачі необхідні для того, щоб ці домішки осадити, а утворений «пісок» як відходи постачають на будівельні майданчики для подальшого їх використання [39].

У даній роботі було приготовано модель водно-паливної емульсії (ДП/В), яку потім по 40 мл розлили у 7 пробірок та почали відстоювання. Відстоювання тривало в інтервалі часу від 30 хвилин до 5,5 годин. Через кожні 30 хвили відбиралися проби розшарованої рідини та наливали у кювети, розмір яких  $5 \cdot 10^{-2}$  м. На фотоколориметрі КФК-2 виставляли довжину хвилі падаючого світла ( $\lambda = 540$  нм) та вимірювали оптичну густину відстоюної емульсії, виходячи з якої розраховували ступінь її розшарування.

### 2.2.2. Метод флотації для розшарування емульсії I роду

Як було зазначено раніше, флотацією називається процес видалення твердих дисперсних частинок, а саме забруднення, з рідини за допомогою дії на них інертного газу. Більше 100 років цей метод користується популярністю [39].

Флотацію класифікують за двома принципами:

- залежно від типу флотореагенту: пінну, плівкову, масляну, де флотореагентами можуть бути: піноутворювачі, плівкоутворювачі, масла та інші речовини.
- залежно від типу флотаційної установки: механічну, пневматичну, напірну з більш детальною класифікацією кожної з них, відповідно до типу і марки обладнання, яке використовується.

*Механічною флотацією* називається процес пропускання бульбашок газу суцільним потоком.

*Пневматична флотація* – це флотація, під час якої процес подрібнення бульбашок газу відбувається шляхом проходження повітря через механічні подрібнюючі елементи, такі як решітки, керамічні ковпачки, склянні та керамічні фільтри різного типу.

*Напірна флотація* – це флотація, в якій подрібнення інертного газу відбувається хімічним методом – шляхом аерації [22].

Процес флотації поділяється на 2 типи: реагентна та безреагентна. Реагентна флотація відбувається за участі спеціальних речовин – флотореагентів, які покращують процес розділення рідини. Нагадаємо, що флотореагентами можуть виступати різні підібрані коагулянти, поверхнево-активні речовини та флокулянти. Залежно від наявності в емульсії цих спеціальних речовин можна виділити наступні види флотації: плівкова, пінна, та масляна. Для плівкової флотації характерне утворення плівки з гідрофобних частинок на поверхні рідини, які виштовхували водний потік. Пінна флотація за участі поверхнево-активних речовин покращує видалення забруднень з емульсії та стабілізує утворену піну. Щодо масляної, то вона необхідна для видалення з емульсії розчинених речовин. Цей процес

відбувається при використанні масла, яке стимулює прилипання гідрофобних частинок до нього [40].

Взагалі, газоподібна фаза флотаційного процесу займає дуже важливе місце. Роль подачі газу полягає у транспортуванні твердих частинок. Інертним газом може виступати повітря, кисень, сірководень, сірчистий та вуглекислий газ, які можуть також використовуватися як своєрідні флотореагенти. Ефективність флотаційного процесу залежить від наявності у суміші води [41].

У даній роботі для розшарування водно-паливної емульсії I роду методом флотації використовувалася установка пневматичного типу, в якій подрібнення інертного газу – повітря, здійснювали через фільтр Шотта.

Використовувати повітря як інертний газ досить зручно, адже це природна суміш газів, вміст в яких кисню складає близько 35 %, азоту – близько 65 %. Розчинність цього газу у воді залежно від температури та тиску процесу флотації зменшується через малу розчинність компонентів газу, що не вступили в реакцію. Відповідно, компоненти, які активно взаємодіють з рідиною, розчиняються в більших кількостях. На поверхню рідини виштовхуються окремі частинки і починається процес їх прилипання до бульбашок газу [41].

Флотаційна установка, на якій виконувався експеримент, наведена на рис. 2.1[42].

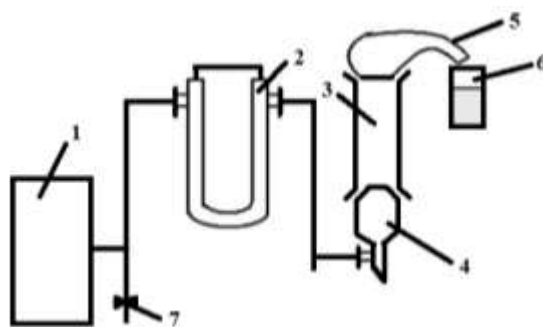


Рис. 2.1. Експериментальна флотаційна установка пневматичного типу: 1 – джерело стисненого газу (балон), 2 – ротаметр, 3 – флотаційна колона, 4 – пористі перегородки, 5 – піноприймач, 6 склянка для збору піни, 7 – затискач.

Експеримент проводився як без реагентів, так і з ними. У експериментальному дослідженні приймали участь коагулянт сульфат алюмінію та поверхнево-активна речовина додецилсульфат натрію.



### 2.2.3. Визначення ступеня розшарування водно-паливної емульсії за допомогою фотоелектроколориметра марки КФК-2

Колориметр фотоелектричний концентраційний КФК-2 – це пристрій, який дозволяє виміряти оптичну густину рідини в різних ділянках діапазону хвиль ( від 315 до 980 нм) відповідними світлофільтрами. За допомогою КФК-2 визначають оптичну густину, яка дає змогу розрахувати ступінь світлопроникності розчинів.

На сьогоднішній день фотоелектроколориметр має досить широке застосування у медицині, хімічній, металургійній, харчовій та інших галузях промисловості.

Фотоелектроколориметр марки КФК-2 працює відповідно до встановлених вимог:

- температура навколишнього середовища повинна відповідати 15-25 °С;
- відносна вологість середовища – від 45 до 80 %;
- напруга мережі –  $220 \pm 4,4$  В, 50 Гц [43].

Розглянемо установку фотоелектроколориметра на рис. 2.2 [44].

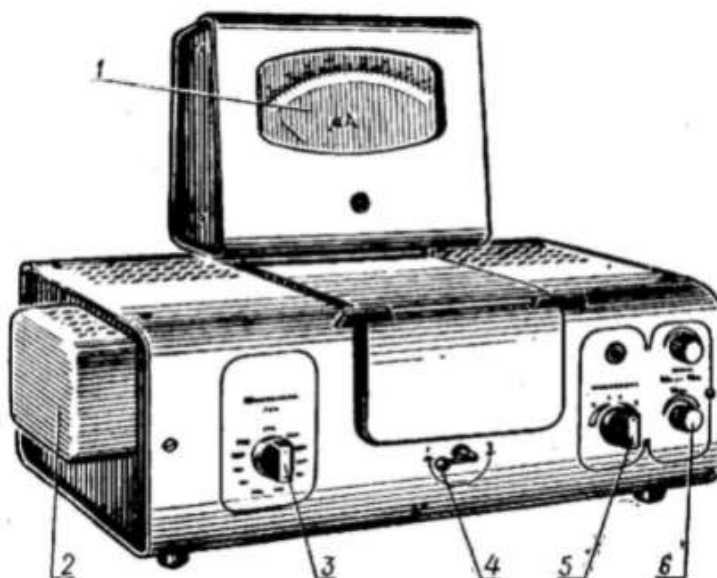


Рис. 2.2. Загальний вигляд и принципова схема фотоелектроколориметра КФК-2: 1- мікроамперметр; 2 – джерело світла; 3 – ручка для підбору світлофільтру; 4 – ручка для перемикання кювет у світловому промені; 5 – ручка для регулювання чутливості; 6 – ручка для регулювання точності («грубо» і «точно»).

Вимірювання оптичної густини водно-паливної емульсії здійснювали при довжині хвилі  $\lambda$  540 нм. За даними вимірювань оптичної густини  $D$  розраховували ступінь розшарування емульсії у часі.

Ступінь розшарування розраховували за формулою:

$$\alpha = \frac{D_{\text{вих}} - D}{D_{\text{вих}}} 100\% \quad (2.2)$$

де  $D_{\text{вих}}$  – оптична густина вихідної емульсії;  $D$  – оптична густина відстояної або флотованої емульсії у часі [44].

### 2.3. Висновки до розділу

Підібрано та проаналізовано об'єкти і методи дослідження, які використовуються в роботі. Отримані експериментальні дані та результати обчислень будуть наведені в наступному розділі.

### РОЗДІЛ 3. ВПЛИВ МЕТОДІВ ВІДСТОЮВАННЯ ТА ФЛОТАЦІЇ НА РОЗШАРУВАННЯ ПРЯМИХ ВОДНО-ПАЛИВНИХ ЕМУЛЬСІЙ ДИЗЕЛЬНЕ ПАЛИВО-ВОДА

Водно-паливні емульсії типу ДП/в найчастіше зустрічаються в емульгованих стічних водах. Адже стічні води містять різні види забруднень, в тому числі і нафтопродукти. Тому це приводить до того, що такі стічні води є стійкими емульгованими рідинами. Виникає питання видалення цих забруднень з метою очищення даних вод. Весь процес практично базується на розшаруванні водно-паливних емульсій I роду.

Виходячи з цього, дуже важливо підбирати ефективні методи розшарування прямих водно-паливних емульсій, що і досліджувалося у даній роботі. Розшарування паливних емульсій здійснювали шляхом відстоювання та флотації.

#### 3.1. Розшарування водно-паливної емульсії (дизельне паливо-вода) у часі шляхом відстоювання

Водно-паливна емульсія дизельне паливо-вода у співвідношенні 1:600 була приготовлена за методикою, яка описана у розділі 2, параграф 2.1.2. Мірним циліндром відбираємо по 40 мл емульсії у 15 пробірок для відстоювання, 7 з яких буде відстоюватися за кімнатної температури, а інші – за підвищеної. Відстоювання проводили у часі, починаючи з 30 хвилин до 5,5 годин, результати якого неведені у табл. 3.1.

Таблиця 3.1

Експериментальні дані та результати обчислень процесу розділення водно-паливної емульсії (дизельне паливо – вода), де  $D_{\text{вих.}} = 1,4$  при  $t_{\text{кімн.}} = 18 \text{ }^{\circ}\text{C}$

№ п/п	Час відстоювання $t$ , год	Оптична густина $D$	Ступінь розшарування $\alpha$ , %
1	0,5	1,2	14,29

2	1,0	1,0	28,57
3	1,5	0,89	36,71
4	2,0	0,81	41,86
5	2,5	0,77	45,29
6	3,5	0,7	50,0
7	5,0	0,65	53,57

По даним табл. 3.1 видно, що із збільшенням часу відстоювання збільшується ступінь розшарування  $\alpha$  емульсії.

Також було проведено ідентичне відстоювання емульсії «ДП у воді», але у термостаті за температури 30°C, результати якого наведені у табл. 3.2.

Таблиця 3.2.

Експериментальні дані та результати обчислень процесу розділення водно-паливної емульсії (дизельне паливо – вода), де  $D_{\text{вих.}} = 1,5$  за  $t_{\text{кімн.}} = 30^\circ\text{C}$

№ п/п	Час відстоювання $t$ , год	Оптична густина $D$	Ступінь розшарування $\alpha$ , %
1	0,5	1,5	0
2	1,0	1,4	6,67
3	1,5	1,26	16,07
4	2,0	1,18	21,5
5	2,5	1,11	26,1
6	3,0	1,06	29,5
7	4,0	0,99	33,94
8	5,5	0,92	39,0

За результатами табл. 3.1. та 3.2 будуємо графік залежності ступеня розшарування водно-паливної емульсії I роду від часу відстоювання за кімнатної та підвищеної температури (рис. 3.1).

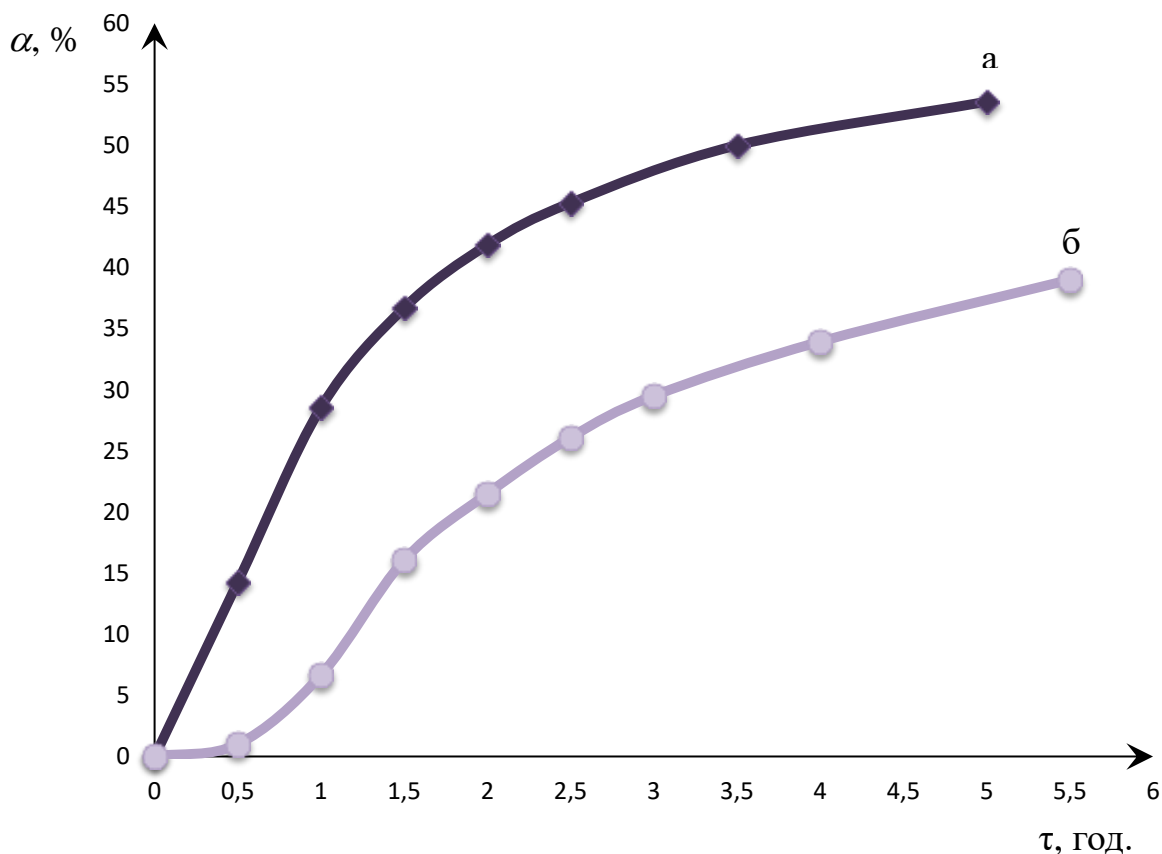


Рис. 3.1. Ступінь освітлення водно-паливної емульсії (дизельне паливо-вода) в часі:  
а) за  $t = 18\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; б) за  $t = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Як видно із графіків залежностей (див. рис. 3.1), що для розділення водно-паливної емульсії (ДП/вода) зі зростанням часу відстоювання ступінь розшарування збільшується. Особливо наочно видно, що відстоювання без нагрівання (рис. 3.1, а) більш ефективно, тобто, за кімнатної температури. Було визначено, що оптимальний час відстоювання становить 3 години. Максимальне значення ступеню освітлення дорівнює 53,57 % за 5 годин.

### 3.1.1. Вплив коагулянту сульфату алюмінію на розшарування водно-паливної емульсії (дизельне паливо/вода)

Ідентично приготували нову водно-паливну емульсію, вихідна оптична густина якої дорівнює 1,5. Мірним циліндром відбираємо по 40 мл емульсії у 8 пробірок і піпеткою додаємо певний об'єм коагулянту  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , необхідної нам

концентрації, та відбувається відстоювання суміші протягом трьох годин за кімнатної температури. Коагулянт був приготовлений заздалегідь по методиці, вказаній у розділі 2, параграф 2.1.3. Розглянемо результати дослідження процесу розділення з додаванням коагулянту у табл. 3.3.

Таблиця 3.3.

Експериментальні дані та результати обчислень процесу розділення водно-паливної емульсії (дизельне паливо – вода) при додаванні коагулянту різної концентрації, де  $D_{\text{вих.}} = 1,5$  за  $t_{\text{кімн.}} = 18^\circ \text{C}$

№ п/п	$C(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 10^{-3}, \text{г/дм}^3)$	Об'єм коагулянту, мл	Оптична густина $D$	Ступінь розшарування $\alpha, \%$
1	10	0	1,2	20,0
2	30	0,12	0,98	35,0
3	60	0,24	0,82	45,5
4	90	0,36	0,83	45,0
5	120	0,48	0,81	46,0
6	180	0,72	0,81	46,0
7	240	0,96	0,75	50,0
8	300	1,2	0,75	50,0

За даними таблиці будемо графік залежності ступеня освітленості  $\alpha$  водно-паливної емульсії (ДП/вода) від концентрації коагулянту (рис. 3.2).

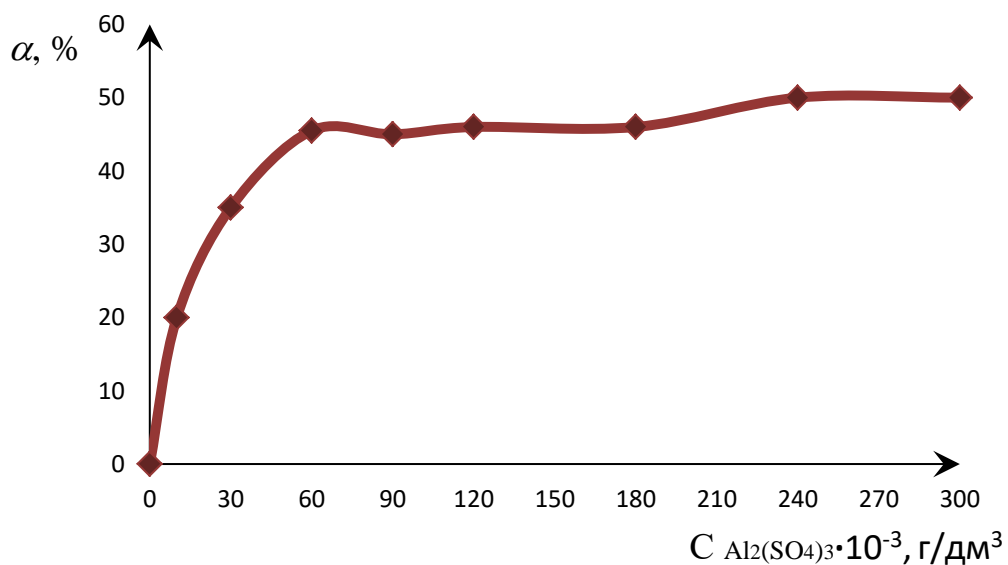
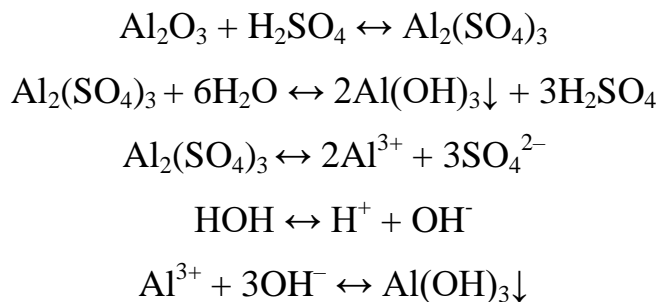


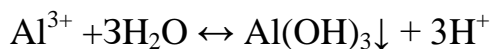
Рис. 3.2. Ступінь освітлення водно-паливної емульсії (дизельне паливо – вода) при певних концентраціях коагулянту  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

З графіку видно, що для розділення водно-паливної емульсії кількість коагулянту потрібна незначна. За результатами видно, що для розшарування вистачає  $60 \cdot 10^{-3}$  г/дм<sup>3</sup>. Тобто, порівняно з безреагентним відстоюванням, майже однакові результати.

Взагалі, будь-який коагулянт працює за принципом гідролізу:



Загальне рівняння гідролізу в іонному вигляді:



Одержаний осад  $\text{Al}(\text{OH})_3$  – це високодисперсний осад у вигляді пластивців, які притягують і стимулюють осідання крапель емульгованої речовини.

Відповідно, результатом гідролізу є утворення іонів водню  $\text{H}^+$ . З цього можна зробити висновок, що розчин буде мати кисле середовище, рН якого в межах 3-4.

### **3.1.2. Вплив поверхнево-активної речовини натрій додецилсульфату на розшарування водно-паливної емульсії (дизельне паливо/вода)**

Приготовану емульсію мірним циліндром розподіляємо по 40 мл емульсії у 7 пробірок і піпеткою додаємо певний об'єм поверхнево-активної речовини NaDDS, необхідної нам концентрації, та проводимо відстоювання 3 години за кімнатної температури. ПАР була приготовлена заздалегідь по методиці, вказаній у розділі 2, параграф 2.1.4. Результати дослідження процесу розділення з додаванням ПАР наведені у табл. 3.4.

Табл. 3.4.

Експериментальні дані та результати обчислень процесу розділення водно-паливної емульсії (дизельне паливо – вода) при додаванні ПАР різної концентрації, де  $D_{\text{вих.}} = 1,5$  за  $t_{\text{кімн.}} = 18\text{ }^{\circ}\text{C}$

№ п/п	$C (\text{NaDDS}) \cdot 10^{-3},$ $\text{г/дм}^3$	Об'єм NaDDS, мл	Оптична густина $D$	Ступінь розшарування $\alpha, \%$
1	1	0,04	1,0	33,0
2	6	0,24	1,15	24,0
3	9	0,36	1,0	33,0
4	12	0,48	0,85	43,0
5	18	0,72	1,0	33,0
6	24	0,96	1,1	27,0
7	30	1,2	1,0	33,0

За даними таблиці будемо графік залежності ступеню освітлення від концентрації ПАР (рис. 3.3).

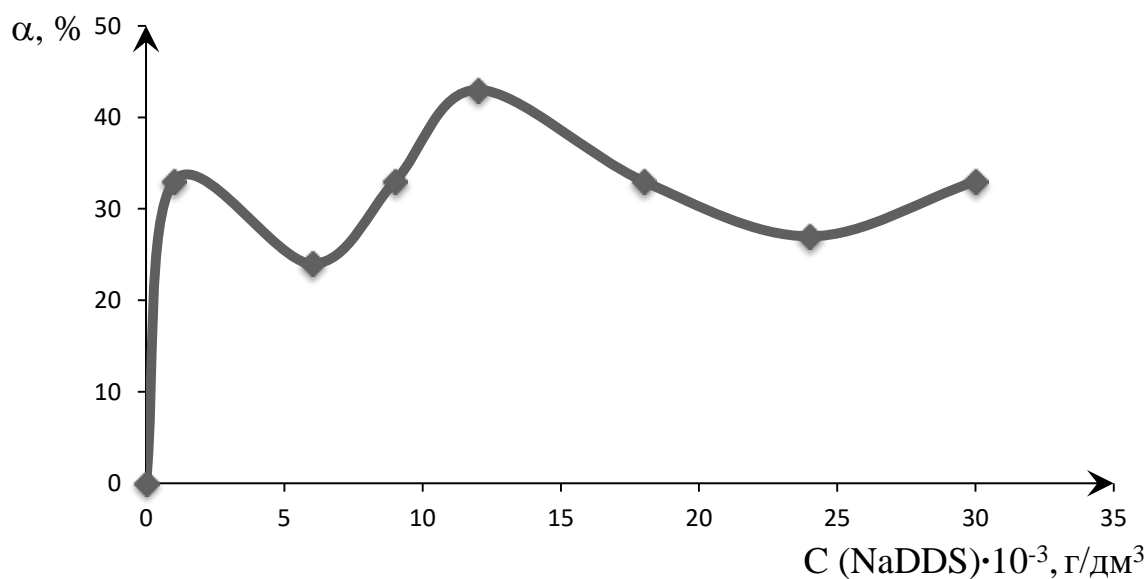


Рис. 3.3. Ступінь освітлення водно-паливної емульсії (дизельне паливо – вода) при певних концентраціях поверхнево-активної речовини (NaDDS).

На графіку залежності видно, що вже за мінімальної концентрації поверхнево-активна речовина дає непоганий результат, але максимального значення ступеня освітлення набуває за концентрації ПАР  $12 \cdot 10^{-3}$  г/дм³.



### 3.1.3. Вплив поверхнево-активної речовини та коагулянту на розшарування водно-паливної емульсії (дизельне паливо/вода)

Розглянемо додавання до приготовленої водно-паливної емульсії (ДП/вода) і коагулянту, і поверхнево-активної речовини. Емульсію розливають по 40 мл у пробірки і додають однаковий об'єм коагулянту та певний об'єм ПАР. Відстоювання цієї суміші проводимо протягом 3 годин, після чого відбираємо проби у кювети та вимірюємо оптичну густину та заносимо результати у табл. 3.5.

Таблиця 3.5

Експериментальні дані та результати обчислень процесу розділення водно-паливної емульсії (дизельне паливо – вода) при додаванні суміші коагулянту та ПАР різної концентрації, де  $D_{\text{вих.}} = 1,5$  за  $t_{\text{кімн.}} = 18 \text{ }^\circ\text{C}$

№ п/п	$C_{\text{коаг.}} \cdot 10^3, \text{ г/дм}^3$	$V_{\text{коаг.}}, \text{ мл}$	$C_{\text{ПАР}} \cdot 10^3, \text{ г/дм}^3$	$V_{\text{ПАР}}, \text{ мл}$	Оптична густина $D$	Ступінь розшарування $\alpha, \%$
1	60	0,24	0	0	1,0	33,0
2			3	0,12	0,9	39,5
3			7	0,28	0,83	44,5
4			9	0,36	0,85	43,5
5			10	0,4	1,2	20,0
6			12	0,48	1,13	24,5
7			14	0,56	1,1	27,0
8			16	0,64	1,0	33,0
9			18	0,72	1,0	34,0

За даними таблиці будують залежність ступеню освітленості водно-паливної емульсії I роду від концентрації поверхнево-активної речовини за однакової концентрації коагулянту (рис. 3.4).

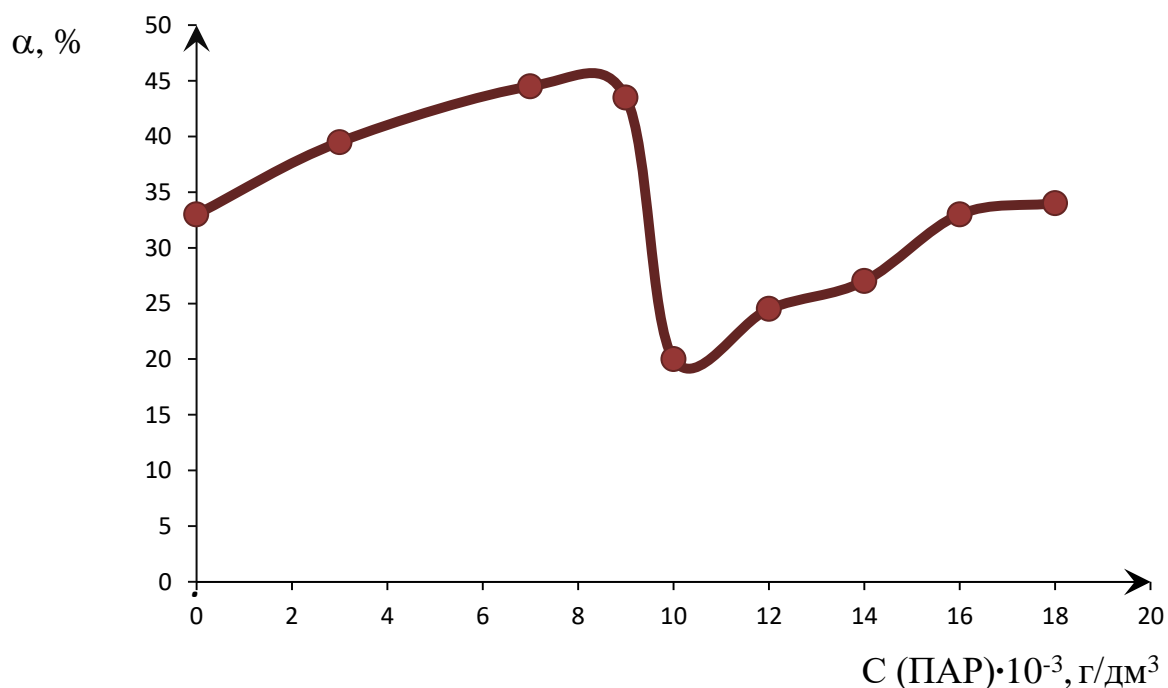


Рис. 3.4. Залежність ступеню освітлення від концентрації ПАР водно-паливної емульсії (ДП-вода) при постійній концентрації коагулянту .

Як бачимо, на графіку спостерігається зростання ступеня освітлення, а потім його різке падіння і знову полого зростання. Це свідчить про те, що розшарування емульсії може відбуватися при незначній концентрації NaDDS. Тобто, це більш економічно вигідно. ПАР дає такий же ефект як при трьох годинах звичайного відстоювання.

Для емульсій I роду можна зменшити час відстоювання, додавши  $60 \cdot 10^{-3}$  г/дм<sup>3</sup> коагулянту або  $7-8 \cdot 10^{-3}$  г/дм<sup>3</sup> аніонної поверхнево-активної речовини.

### 3.2. Розшарування водно-паливної емульсії (дизельне паливо-вода) у часі шляхом флотації

Розшарування методом відстоювання модельної водно-паливної емульсії дало більш оптимальні значення за низької концентрації реагентів, то вважається доцільним проводити флотацію з такою ж кількістю цих реагентів, використовуючи при цьому флотаційну установку пневматичного типу

### 3.2.1. Вплив флотореагентів на розшарування водно-паливної емульсії методом флотації

Приготовлену емульсію за методикою, описаною у розділі 2, параграфі 2.1.2, по 50 мл наливали у стаканчики. У якості флотореагентів брали коагулянт  $Al_2(SO_4)_3$  та поверхнево-активну речовину NaDDS певних концентрацій. До кожної пробірки додаємо по  $60 \cdot 10^{-3}$  г/дм<sup>3</sup> коагулянту і відстоюємо протягом 5 хвилин, щоб відбувся гідроліз і формувалися пластівці гідроксиду алюмінію. Час коагуляції з коагулянтом попередньо був підібраним експериментальним шляхом. Значення ступеня розшарування емульсії між 10 і 5 хвилин коагулювання незначно відрізнявся, тому з метою економії часу використали останнє значення.

Після відстоювання додавали до рідини розчин ПАР відповідної концентрації та подавали на флотаційну установку пневматичного типу (див. рис. 2.1). Результати досліджень записуємо у табл. 3.6.

Таблиця 3.6

Експериментальні дані та результати обчислень процесу розділення водно-паливної емульсії (дизельне паливо – вода) методом флотації при додаванні коагулянту та ПАР різної концентрації, де  $D_{вих.} = 1,5$  за  $t_{кімн.} = 19$  °С

№ п/п	$C_{коаг.} \cdot 10^3$ , г/дм <sup>3</sup>	$V_{коаг.}$ , мл	$C_{ПАР} \cdot 10^3$ , г/дм <sup>3</sup>	$V_{ПАР}$ , мл	Оптична густина $D$	Ступінь розшарування $\alpha$ , %
1	0	0	0	0	0,7	53,34
2	60	0,24	0	0	0,18	88,0
3			2	0,1	0,36	76,0
4			4	0,2	0,5	66,67
5			6	0,3	0,7	53,34
6			8	0,4	0,34	77,34
7			10	0,5	0,29	80,67
8			12	0,6	0,28	81,34

\*Час коагуляції становить 5 хв., а флотації – 10 хв.

За експериментальними даними таблиці будуюмо наступний графік (рис. 3.5).

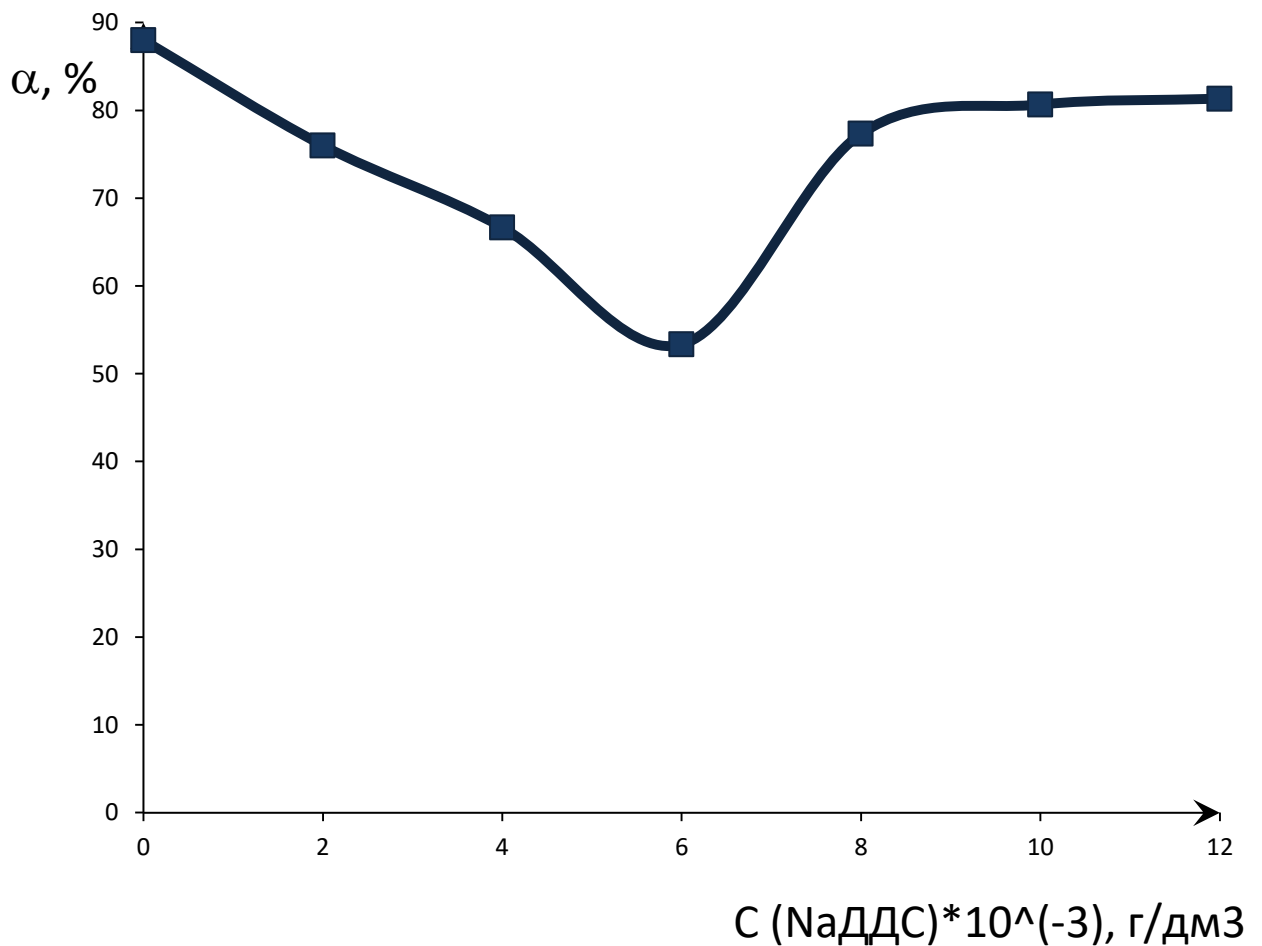


Рис. 3.5. Залежність ступеня освітлення водно-паливної емульсії (дизельне паливо – вода) від концентрації поверхнево-активної речовини (NaDDS) за постійної концентрації коагулянту ( $60 \cdot 10^{-3}$  г/дм<sup>3</sup>)

Як видно з графіку, флотація без додавання флотореагентів дає досить гарний результат. Проте, додавання до емульсії  $60 \cdot 10^{-3}$  г/дм<sup>3</sup> коагулянту бачимо ще кращий результат, ступінь освітлення якого досягає максимального значення 88 %. Далі додавання ПАР впливає на ступінь освітлення як і при звичайному відстоюванні.

Після додавання коагулянту у емульсію під час проведення флотації виштовхуються на її поверхню пластівці осаду.

### 3.3. Узагальнення результатів та рекомендації щодо їх використання

У результаті проведених досліджень було встановлено, що прямі водно-паливні емульсії можна розширювати шляхом відстоювання та флотації.

Порівняння результатів показують, що як реагентна флотація, так і безреагентна, є більш ефективним методом розшарування прямих водно-паливних емульсій ДП/в, ніж метод їх відстоювання в часі, що підтверджується результатами табл. 3.7.

Таблиця 3.7

Порівняльна характеристика ефективності методів розшарування прямих водно-паливних емульсій ДП/вода

№ проби	Методи розшарування прямих водно-паливних емульсій ДП/вода								
	Метод відстоювання за кімнатної температури (18-19 °С)				Метод флотації за кімнатної температури (18-19 °С)				
	Час відст., год	$C_{\text{коаг.}} \cdot 10^{-3}$ , г/дм <sup>3</sup>	$C_{\text{ПАР}} \cdot 10^{-3}$ , г/дм <sup>3</sup>	$\alpha$ , %	Час флот., хв	$C_{\text{коаг.}} \cdot 10^{-3}$ , г/дм <sup>3</sup>	Час коагул., хв	$C_{\text{ПАР}} \cdot 10^{-3}$ , г/дм <sup>3</sup>	$\alpha$ , %
1.	3	–	–	<b>46</b>	10	–	–	–	<b>53</b>
2.	3	60	–	<b>46</b>	10	60	5	–	<b>88</b>
3.	3	60	12	<b>25</b>	10	60	5	12	<b>81</b>

За результатами табл. 3.7 можна сказати, що звичайне відстоювання прямих водно-паливних емульсій ДП/вода протягом трьох годин за кімнатної температури є значно менше ефективним для їх розшарування, ніж флотація за тих же умов протягом 10 хвилин без флотореагентів. А уже використання мінімальної концентрації коагулянту – сульфату алюмінію за мінімальний час коагуляції значно покращує ступінь розшарування цих емульсій. Щодо аніонної ПАР, то NaDDS майже не впливає на ступінь розшарування даних емульсій, навіть незначно її знижує. Це може бути пов'язаним з не точно підбраною концентрацією ПАР або природою цих підбраної речовини. Крім цього слід зауважити, що ПАР часто впливають на емульсії як емульгатори, стабілізуючи їх у водному середовищі.

### 3.4. Висновки до розділу

На основі отриманих результатів досліджень процесу розшарування водно-паливної емульсії I роду (ДП у воді) виявлено, що флотаційний метод розшарування водно-паливних емульсій ДП/вода є значно ефективнішим порівняно з методом відстоювання таких емульсій в часі, особливо це відчутно якщо використовувати

флотореагент – сульфат алюмінію з мінімальної концентрації –  $60 \cdot 10^{-3}$  г/дм<sup>3</sup> і мінімальним часом коагуляції – 5 хвилин.

## ВИСНОВКИ

За отриманими результатами даної роботи можна зробити наступні висновки.

1. На основі аналізу наукової літератури встановлено, що водно-паливні емульсії I роду є стійкими дисперсними системи, розшарування яких здійснюється різними методами, зокрема, відстоюванням, флотацією або фільтруванням.

2. В роботі проаналізовано методи відстоювання та флотації на предмет їх ефективності щодо розшарування прямих водно-паливних емульсій.

3. Проведено експериментальні дослідження з розшарування прямих водно-паливних емульсій на основі дизельного палива шляхом їх відстоювання та флотації.

4. Встановлено, що звичайне відстоювання водно-паливної емульсії ДП/вода протягом 3 годин за кімнатної температури складає близько 46 %, в той час як безреагентна флотація розшаровує емульсію на 53,34 % за 10 хвилин флотації..

5. Як ефективний флотореагент можна використовувати коагулянт сульфат алюмінію з низькими концентраціями, навіть, добавляючи концентрацію  $60 \cdot 10^{-3}$  г/дм<sup>3</sup> коагулянта, отримуємо ступінь розшарування такої емульсії – 88 %.

6. Метод флотації можна рекомендувати як ефективний для розшарування прямих високодисперсних водно-паливних емульсій.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Костржицький А.І., Калінков О.Ю., Тіщенко В.М., Берегова О.М. Ф 50 Фізична та колоїдна хімія. Навч. пос. – К.: Центр учбової літератури, 2008. – 496 с.
2. Гельфман М.И., Ковалева О.В., Юстратов В.П. Г 32 Коллоидная химия. 5-ое изд., стер. – СПб.: Издательство «Лань», 2010. – 336 с.: ил. – (Учебники для вузов. Специальная литература)
3. Эмульсии / Перевод Н. В. Абрамова, Е. Малахова, Л. И. Дорофеева; Под ред. А. А. Абрамзон. — Химия, 1972. — 447 с. — 4600 экз.
4. Основы физической и коллоидной химии / С.А. Балезин, Б.В. Ерофеев, Н.И. Подобаев. — М.: Просвещение, 1975. — 398 с.
5. Клындюк, А. И. Поверхностные явления и дисперсные системы : учеб. пособие для студентов химико-технологических специальностей / А. И. Клындюк. – Минск : БГТУ, 2011. – 317 с.
6. Миронович, Людмила Максимовна, Г. В. Билан, and С. В. Гурина. Многообразие дисперсных систем. Эмульсии. Diss. Изд-во СумДУ, 2010.
7. Эмульсия // Энциклопедический словарь Брокгауза и Ефрона : в 86 т. (82 т. и 4 доп.). — СПб., 1890—1907.
8. Абрамзон, А. А. Эмульсии. Рипол Классик, 1972.
9. Болдырев А.И. Физическая и коллоидная химия. М.: Высшая школа, 1983. – 408с.
10. Hideto M.O. Preparation of block copolymer by atom transfer radical seeded emulsion polymerization / M.O. Hideto, M.J. Zhou // Colloid Polym Sci, 2004. – №282. – pp. 747 – 752.
11. Холмберг К. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах/ К.Холмберг , Б. Йёнссон, Б.Кронберг , Б.Линдман; пер. с англ. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. – 528 с.



12. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. Изд. 2-е, перераб. и доп. М., "Химия", 1976., 512 с.
13. Н. І. Черножуков. Технологія переробки нафти і газу. Очищення нафтопродуктів і виробництво спеціальних продуктів. М.: «Хімія», 1967.
14. Суду М. М., Нафта і пальні гази в сучасному світі. - М.: Надра, 1984.
15. Лосиков Б.В. Нефтепродукты, свойства, качество, применение. М.: Химия, 1986. – 298 с.
16. Трегобчук В. Ресурсно-екологічна складова національної безпеки //Економіка України. – 2002, № 2. С. 4–15.
17. Мамбетов Н.Я. Физико - химические свойства водно-топливных эмульсий. – М.: Химия, 1982. – 420 с.
18. Иванов В. М. «Топливные эмульсии и суспензии»/ г Иванов, Б. В. Канторович – Москва: Metallurgizdat, 1963, с.183.
19. Левина Е. Ю. Обзор свойств современных водно-топливных эмульсий //Потенциал современной науки. – 2014. – №. 6. – С. 37-39.
20. Левина Е. Ю. Анализ качественных, экологических и экономических показателей водно-топливных эмульсий //Наука в центральной России. – 2014. – №. 6. – С. 69-73.
21. Захарченко В. Н. Коллоидная химия: Учебник для медико-биологических специализированных вузов. 2-е изд., перераб. И доп. - М.: Высш. шк., 1989.-238 с.
22. Стахов Е.А. Очистка нефтесодержащих сточных вод предприятий хранения и транспорта нефтепродуктов. – Л.: Недра, 1983. – 263 с.
23. Касаткин А.Г., Основные процессы и аппараты химической технологии. – М., 1971; Плановский А.Н., Николаев П.И. Процессы и аппараты химической и нефтехимической технологии. — М., 1972.
24. Велика радянська енциклопедія. - М.: Радянська енциклопедія. 1969-1978.
25. Ребиндер П.А. Поверхностные явления в дисперсных системах. Коллоидная химия: Избранные труды. М.: Наука, 1978. – 365 с.
26. Краснопольська О. І. Оцінювання якості дизельного палива. – 2006.

27. Товарні нафтопродукти, їх властивості та застосування. Довідник, під ред. Н. Г. Пучкова, М., 1971.

28. ГОСТ 5066-2018: «Методы определения температур помутнения, начала кристаллизации и замерзания».

29. ДСТУ 3868-99: «Паливо дизельне. Технічні умови».

30. Ложкин В.Н., Пименов Ю.А., Сафиуллин Р.Н., Акодес А.А. Улучшение экологических показателей автомобильных дизелей путем применения водотопливных эмульсий / Информационный бюллетень №2 (32): «Вопросы охраны атмосферы от загрязнения», НПК «Атмосфера» при ГГО им. А. И. Воейкова, СПб., 2005. – С. 67-76.

31. Запольский А.К., Баран А.А. Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды. Свойства, получение, применение. Л.: Химия., 1987г. 208 с.

32. Степаненко О. Н. Загальна та неорганічна хімія. Підруч. для студ. вищ. навч. закладів: У 2-х ч. – Ч. I / О.Н. Степаненко, Л.Г. Рейтер, В.М. Ледовських, С.В. Иванов, К.: Пед. преса, 2002. – 520 с.

33. Волохов Ю. А. Алюминия сульфат: статья // Химическая энциклопедия / Редкол.: Кнунянц И. Л. и др. — М.: Советская энциклопедия, 1988 — Т.1: А—Дарзана. — С. 121. — 623 с.

34. Гетманцев В. С. Моделирование и разработка процесса получения сульфата алюминия-коагулянта для водоочистки на ленточном кристаллизаторе //М.: РХТУ им. ДИ Менделеева. – 2009.

35. Степанюк Н. Поверхнево-активні речовини. – 2012.

36. Плохова С. Е., Саттарова Э. Д., Елпидинский А. А. Изучение влияния анионных и катионных ПАВ на деэмульгирующую эффективность неионогенных ПАВ //Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – Т. 15. – №. 16.

37. Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение / К.Р. Ланге; под. науч. ред. Л.П. Зайченко. – СПб.: Профессия, 2004. – 240 стр., ил.

38. Абрамзон А.А., Зайченко Л.П., Файнгольд С.И. Поверхностно-активные вещества. Синтез, анализ, свойства, применение. – Л.: Химия, 1988. – 200 с.
39. Роев Г.А., Юфин В.А. Очистка сточных вод и вторичное использование нефтепродуктов. – М.: Недра, 1987. – 224 с.
40. Долина Л.Ф. Современная технология и сооружения для очистки нефтесодержащих сточных вод. Монография. – Днепропетровск: Континент, 2005. – 296 с.
41. Смирнов В. О., Білецький В. С. Флотаційні методи збагачення корисних копалин. — Донецьк : Східний видавничий дім, 2010. — 496 с. — ISBN 978-966-317-054-1.
42. Когановский А.М., Клименко Н. А. Физико-химические основы извлечения поверхностно-активных веществ из водных растворов и сточных вод. – К. Наук. Думка, 1978. – 176 с.
43. Ляликов, Ю. С. Физико-химические методы анализа./Ю. С. Ляликов.- М.:Химия, 1974.—536 с.
44. Баранова В.И., Бибики Е.Е., Кожевникова Н.М. Практикум по коллоидной химии / Под ред. И.С. Лаврова. – М.: Высш. шк., 1983. – 216 с.