

СТАТЬЯ

УДК 537.635:535.8
DOI 10.17513/snt.40807



CC BY 4.0

ПРИГОТОВЛЕНИЕ ВОДНО-ТОПЛИВНЫХ ЭМУЛЬСИЙ С ИХ ЭКСПРЕСС-КОНТРОЛЕМ ПРОТОЧНЫМ АНАЛИЗАТОРОМ

Даньшина В. О. ORCID ID 0000-0003-1736-4671

*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Казанский государственный энергетический университет», Казань, Российская Федерация,
e-mail: kozelkovaava@mail.ru*

В последние десятилетия наблюдаются тенденции в мировой энергетике к переходу к топливным эмульсиям как альтернатива традиционным ископаемым топливам для тепловых электростанций, что экономит углеводородное топливо и дает вклад в охрану окружающей среды. Цель исследования – разработка устройства для приготовления водно-топливных эмульсий, а также методик экспресс-контроля дисперсного распределения капель воды в топливных эмульсиях на основе метода протонной магнитной резонансной релаксометрии. Научная значимость работы состоит в разработке устройства для приготовления водно-топливных эмульсий, а также методик экспресс-контроля дисперсного распределения капель воды в топливных эмульсиях на основе метода протонной магнитной резонансной релаксометрии. Примером топливных эмульсий является Orimulsion 400 фирмы PDVSA на основе жидкого битума Венесуэлы. Эмульсия, обладая теплопроводной способностью, близкой к мазуту, экономит топливо, имеет гораздо меньшую вязкость по сравнению с мазутом – традиционным жидким топливом; дает практически полную конверсию углерода при микровзрывах капель воды в пламени горелок; возможность сжигания при малых концентрациях кислорода, а зола после сжигания топэмульсии может быть использована в качестве источника стратегических металлов, V и Ni. Для получения эмульсий из нефтяных остатков и разливов нефти необходимо разработать устройство для их подготовки. Для этого было предложено использовать реактор, позволяющий формировать мелкодисперсные эмульсии. Для экспресс-контроля дисперсного распределения капель в процессе их подготовки применен метод протонной магнитной резонансной релаксометрии и релаксометр для измерения параметров протонного резонанса в составе проточного экспресс-анализатора ПМРА-IV. Предложена конструкция устройства и определены оптимальные режимы формирования топливных эмульсий. Впервые разработаны новые методики измерения параметров дисперсности капель. Предложена новая конструкция мешалки, формирующая мелкодисперсную топливную эмульсию и методики контроля интегральных диаметров водных капель методом протонной магнитной резонансной релаксометрии.

Ключевые слова: водно-топливные эмульсии, протонный резонанс, магнитный резонанс, релаксометр, анализатор

PREPARATION OF THE WATER-FUEL EMULSIONS WITH THEIR EXPRESS-CONTROL BY STREAM ANALYZER

Danshina V. O. ORCID ID 0000-0003-1736-4671

*Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education
“Kazan State Power Engineering University” Kazan, Russian Federation,
e-mail: kozelkovaava@mail.ru*

Last decades observed new tendencies in world energetics for transition to fuel emulsions as an alternative to traditional fossil fuels for heat electro stations, which economize hydrocarbon fuel and gives sufficient contribution in protection of the ambient environment. Aim of the work is the elaboration of the installation for the production of water – fuel emulsions as well as of methods of express-control of disperse distribution of water droplets in fuel emulsions on the base of the proton magnetic resonance relaxometry. The scientific significance of the work is the development of a device for the preparation of water-fuel emulsions, as well as methods for rapid monitoring of the dispersed distribution of water droplets in fuel emulsions based on the method of proton magnetic resonance relaxometry. As an example of fuel emulsion can be mentioned Orimulsion 400 of PDVSA corporation on the base of liquid bitumen of Venezuela. Emulsion, having heat creation opportunity almost equal to black mineral oil -common fuel-, economize it, has sufficiently less viscosity; gives practically full conversion of carbon at micro explosions of droplets in burner flame; opportunity to work at small oxygen concentrations and ash after emulsions can be used as a source of strategic metals. So for receiving emulsions from oil residues oil floods it is necessary to elaborate installation for fuel emulsions manufacturing and methods of droplets diameters determination. For this purpose was proposed to use reactor, giving opportunity to form fine disperse emulsions. For the express-control of disperse distribution of droplets during emulsion formation was used method of proton magnetic resonance relaxometry and relaxometer for parameters measurement as a block of stream express-analyser PMRA-IV. Proposed construction of the installation and determined optimal regimes of fuel emulsions production. and methods of the integral droplets parameters determination. For the first time were elaborated new methods of dispersion parameters measurements. Proposed new construction of the mixer, forming fine dispersion emulsion installation and methods of the droplets integral parameters determination by the method of proton magnetic resonance relaxometry.

Keywords: water-fuel emulsions, proton resonance, magnetic resonance, relaxometer, analyzer

Введение

Разработка установки для производства водно-топливных эмульсий из нефтяных остатков [1, 2] и методик экспресс-контроля дисперсного распределения капель воды (ДРКВ) в топэмульсиях актуальна ввиду тенденции мировой энергетики к переходу к топэмульсиям как альтернативе традиционным топливам для тепловых электростанций и котельных, что дает существенный вклад в охрану окружающей среды и экономит ресурсы. Это соответствует и основным целям Энергетической стратегии России до 2050 г.

Одним из удачных примеров топэмульсий на западных рынках топлив для тепловых электростанций является Orimulsion 400 фирмы PDVSA на основе жидкого природного битума Венесуэлы. Топэмульсия, обладая теплотворной способностью $TC = 27,5$ МДж/кг, близкой мазуту, дает экономию топлива до 20 % за счет замещения его водой, имеет гораздо меньшую вязкость $h_{30} = 200 - 350$ мПа \times с по сравнению с $h_{30} = 2400$ мПа \times с у мазута; дает практически полную конверсию углерода при микровзрывах капель воды в пламени горелок; возможность сжигания при малых концентрациях кислорода, а зола после сжигания топэмульсии может быть использована в качестве источника стратегически важных металлов, V и Ni. Применение топэмульсий снижает на несколько порядков выбросы в атмосферу канцерогенных полиароматических соединений. Важно также, что появляется возможность использования бросовых, сильно обводненных нефтяных остатков, отмывок емкостей (барж, цистерн, нефтеналивных судов), отработанных технологических и пищевых масел [3]. В 2023 г. по данным работы [4] в воду попало 600 тыс. галлонов нефти, которая с окислением производит все более трудно удаляемые из воды опасные вещества. Влажность таких стоков достигает 90–95 %, но ее снижение до 20–22 % может перевести их в топэмульсии. Важной является также разработка методов утилизации/регенерации смывов и разливов нефти, отработанных смазочных масел, представляющих собой второй массовый продукт в машиностроении, электроэнергетике, транспорте и химической промышленности [5, 6]. Для этого требуется постоянный контроль дисперсного распределения капель воды в эмульсии желательным одним проточным онлайн-анализатором. Это можно сделать, применив метод протонной магнитной резонансной релаксометрии. Научная значимость работы заключается в разработке

методов контроля ДРКВ по эмпирически полученным зависимостям: 1) D_{CA} и D_{max} от времен протонной релаксации; 2) D_{CA} от времени перемешивания для приготовления эмульсий из нефтей разной плотности.

Цель исследования – разработка устройства для приготовления водно-топливных эмульсий, а также методик экспресс-контроля дисперсного распределения капель воды в топливных эмульсиях на основе метода протонной магнитной резонансной релаксометрии.

Материалы и методы исследования

В качестве образцов – аналогов топливных эмульсий были подготовлены и исследованы водные эмульсии из тяжелых нефтей Ромашкинского месторождения, таких как туймазинская девонская, бавлинская, туймазинская угленосная. Плотность и вязкость нефтей определялась по методикам с использованием ПМР-релаксометрии, разработанным и описанным нами в работе [7]. Альтернативно эти параметры измерялись ареометром и вискозиметром ВПЖ-2 (ГОСТ 10028-62). Динамическая вязкость η вычислялась по формуле $\eta = \mu \cdot \gamma$. Из данных нефтей были подготовлены образцы топливных эмульсий, которые для лучшей теплотворной способности и минимальной вязкости должны иметь концентрацию воды ≈ 20 –22 % и диаметры капель ≈ 2 –12 мкм.

Из неразрушающих, универсальных методов экспресс-контроля ДРКВ можно назвать спектроскопию ближнего ИК-диапазона [8]. В методе могут быть применены оптические волокна, что потенциально делает метод проточным (онлайн). Но метод требует подготовки и анализа калибровочных стандартов, что затруднительно в полевых условиях.

Прямым методом определения ДРКВ является метод с использованием оптического/электронного микроскопа. Он позволяет получать диаграммы числа n_i распределения диаметров D_j капель в виде функции $D_j(n_i)$, по которым можно определять интегральные характеристики ДРКВ, наиболее популярными из которых являются среднеарифметический $D_{CA} = \sum nD / \sum n$ и D_{max} – диаметр с максимальным числом капель n . Эти параметры определяются в лабораторных условиях нанесением эмульсии тонким слоем на предметное стекло микроскопа и визуальным (или программированным) подсчетом количества капель примерно одного диаметра. Время анализа составляет не менее 1 ч, и погрешность из-за субъективности подсчетов достигает ± 26 –30 %.

Решать проблемы экспресс-контроля ДРКВ в данной работе предлагается мето-

дом ПМР-релаксометрии, в котором пробоподготовка практически отсутствует, человеческий фактор и ошибки расчетов сводятся к минимуму автоматизацией процесса. По данным о ПМР-параметрах – временах релаксации T_{1i} , T_{2i} и населенностям протонов P_{1i} , P_{2i} получают информацию о структуре топливных эмульсий и динамике их молекул [9]. Для охраны среды актуальным также является постоянный контроль качества воды [10]. Метод ПМР-релаксометрии был реализован в многофункциональной автоматической цифровой интеллектуальной скважине по патенту [11], который вошел в число 100 лучших патентов России за 2019–2020 гг.

В работе применить метод ПМР-релаксометрии (ПМРР) можно также для температурных исследований. С понижением температуры усиливаются фазовые переходы, связанные с формированием структурных единиц (СЕ) [12, 13], что вносит существенный вклад в погрешности измерений. Уникальные возможности ПМР-релаксометрии позволяют использовать метод для определения свойств коллоидов в нефти на разных структурных уровнях одним анализатором.

Метод приготовления образцов топ-эмульсий. Для приготовления образцов топ-эмульсий были проведены эксперименты по выявлению зависимостей ДРКВ от времени перемешивания в реакторе, описанном в уже не действующем патенте [14].

Реактор состоит из корпуса 1 с теплообменной рубашкой 2 (при необходимости) и патрубком для ввода теплоносителя. В нижней и верхней частях корпуса расположены патрубки 3 и 4 для ввода воды и нефти и вывода эмульсии. Реактор содержит перемешивающее устройство, состоящее из набора мешалок 5–8, изготовленных в виде алюминиевых цилиндров с фрезерными лопастями, представленными на рис. 2. Во вращательное движение центральный вал 12 с установленными на нем мешалками 5–8 приводится от электропривода 13.

Реактор (рис. 1) работает следующим образом. Через патрубок 3 в реактор поступают вода и нефтяные остатки (нефть, мазут, жидкий битум, нефтяные стоки), вал 12 с мешалками 5–8 приводится во вращение. Мешалки направляют жидкость в осевом и радиальном направлении и задают интенсивную циркуляцию обрабатываемой среды, обеспечивая ее эффективное перемешивание и диспергирование. Увеличение диаметра снизу вверх и размещение специальных мешалок (рис. 2) позволяет интенсифицировать восходящие потоки в пристеночной области реактора, благо-

даря чему создается устойчивая воронка из обрабатываемой среды, при наличии которой получают наилучшие результаты диспергирования.

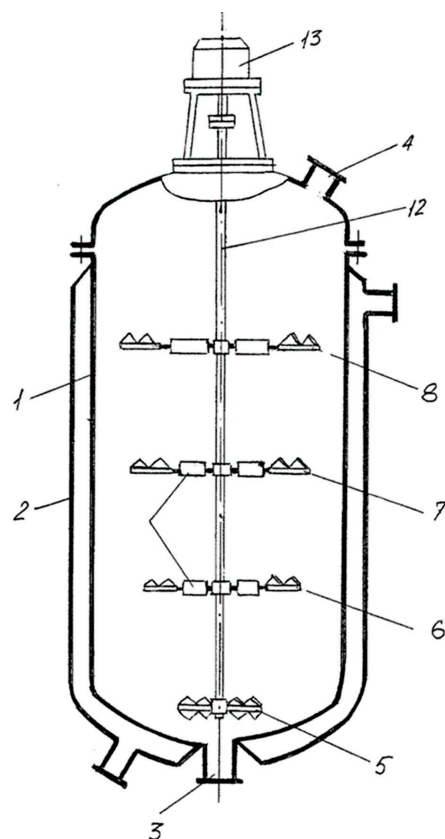


Рис. 1. Реактор

Примечание: составлен автором по результатам данного исследования



Рис. 2. Специальные мешалки

Примечание: составлен автором по результатам данного исследования

Для получения капель одинакового диаметра и принудительного однородного распределения потоков в объеме реактора мешалки имеют наклонные каналы, причем ширина каналов уменьшается с 2 до 0,5 мм по мере увеличения высоты их размещения. Каждая мешалка имеет торцевую часть, режущую капли на части. Эффект лучшего диспергирования достигается также за счет дополнительного диспергирования капель воды за счет пристеночного трения капель в каналах.

Результаты исследования и их обсуждение

Работа мешалки была экспериментально протестирована путем получения водонефтяных эмульсий и определения ДРКВ на электронном микроскопе Microscope MC-300 с использованием программы ImagePro+ и подтвержденные методом ПМР-релаксометрии по формулам (2) и (3). Получены зависимости (рис. 3) D_{CA} (мкм) от времени t (мин) эмульгирования образцов нефтей разных плотностей при разных питающих напряжениях мешалки 130–110 В (кривые 1–3).

Из рис. 3 видно, что в результате эмульгирования предложенной мешалкой в течение времени $t > 1$ мин большая часть капель имеет диаметры \varnothing 3,5–4,5 мкм. Установлено, что D_{CA} образующихся капель воды зависят от времени t (мин) перемешивания, которое для получения топливных эмульсий с $D_{CA} \approx 2$ мкм может быть рассчитано по формуле

$$t(\text{мин}) = k1 \exp\{-k2\rho\}, \quad (1)$$

где $k1 = 9,1 \times 10^{28}$ (мин), $k2 = 0,0775$ (кг/м³)⁻¹, ρ – плотность нефти в кг/м³.

Анализ в программе *Advanced Graher* по среднеквадратичному отклонению (СКО) и по коэффициенту детерминации (регрессии) R^2 показал, что погрешности измерений интегральных параметров дисперсного распределения ДРКВ методом ПМР-релаксометрии укладываются в абсолютную ошибку не более 3,5 мкм. Общее время анализа методом ПМР составляет не более 2 мин, что по сравнению с наиболее быстродействующими анализаторами (например, для ДРК *Coulter LCM II*), определяющими только фиксированные размеры определяемых частиц: 5, 15 и 25 мкм, – сокращается в десятки раз.

Аппаратура ПМРР. Для измерений методом ПМР-релаксометрии использовался разработанный нами релаксометр ЯМР-*NP2* на резонансную частоту $\nu_0 = 14,321$ МГц с диаметром катушки индуктивности датчика \varnothing 22 мм и объемом

15 см³. Релаксометр весит 15 кг и потребляет мощность < 60 Вт при питании от аккумулятора и в ручном режиме может быть использован для экспресс-контроля вдоль технологической цепочки, а также загрязнений природных и сточных вод. Релаксометр ЯМР-*NP2* входит в состав проточного ПМР-анализатора ПМРА-IV, описанного в работе [7], в качестве контрольно-управляющего блока. По чувствительности $K = \nu_0^2 D^2$ [$10^6 \times \text{Гц}^2 \text{м}^2$] = 4150 МГц²см³ релаксометр ЯМР-*NP2* близок к лучшему зарубежному лабораторному аналогу *Minispec pc120*. Но проточный анализатор ПМРА-IV, в отличие от лучшего аналога, многофазного расходомера-влажгомера MFMA-500 (Krohne, Norway) [15], имеет: более широкую номенклатуру измеряемых характеристик воды, нефти, газа, а также ДРКВ (проточных аналогов нет).

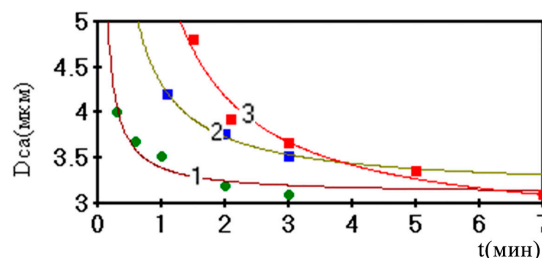


Рис. 3. Зависимости D_{CA} диаметров капель от времени t эмульгирования
Примечание: составлен автором по результатам данного исследования

Повторяемость амплитудных измерений составляла в среднем ± 2 %, ошибка измерений времен релаксации была < $\pm 3-4$ % и могла быть уменьшена ростом числа накоплений в $(n)^{1/2}$ раз [9]. Огибающие сигналов спин-эхо раскладывались на 2–3 экспоненты, по постоянной времени которых определялись времена релаксации T_{1i} и T_{2i} от протонных фаз. В топливных эмульсиях амплитуды A_e спин-эхо соответствуют относительному числу протонов P_i фаз разной степени упорядоченности, а T_{1i}, T_{2i} – временам релаксации этих фаз. Максимальные времена релаксации с населенностями (концентрациями спинов) $P_{1,2Ai}$ относятся к водной фазе топливной эмульсии, $T_{1,2B}$ с населенностями $P_{1,2B}$ – к дисперсионной среде, нефти, мазуту, нефтяным остаткам, так как они совпадают с параметрами компонентов.

Достоверность предоставленных данных обусловлена определением ДРКВ на электронном микроскопе Microscope MC-300 с использованием программы ImagePro+, а также корректным применением метода ПМР-релаксометрии.

По результатам более ранних экспериментальных измерений [9] зависимости между D_{CA} , D_{max} и временами спин-решеточной релаксации T_{1A} имеют вид

$$D_{CA} = 0,1645 \exp(2,849T_{1A}); \quad (2)$$

$$D_{max} = 0,3162 \exp(1,367T_{1A}). \quad (3)$$

Сравнение значений D_{CA} (мкм), D_{max} (мкм), полученных методом микроскопического анализа и данных ПМР-релаксометрии, показало, что максимальная абсолютная межметодная ошибка для D_{CA} составила $d = 1,9$ мкм, для D_{max} составила $d = 0,5$ мкм. Ошибки измерений ДРКВ находятся в пределах стандартных отклонений СКО $< 2\%$, а время измерения методом ПМР $t < 120$ с, что меньше, чем для анализатора *Coulter LCM II*.

Выводы

1. Предложена схема реактора для приготовления топэмульсий и конструкция мешалок, обеспечивающие мелкодисперсное и однородное распределение капель.

2. Получены уравнения зависимостей D_{CA} от напряжения питания электропривода (скорости вращения мешалки), времени перемешивания и плотности нефти для получения капель диаметра $D_{CA} \approx 2$ мкм.

3. Измерения ПМР-параметров для топливных эмульсий производились релаксометром ПМР в составе проточного ПМР-анализатора ПМРА-IV.

4. Получены эмпирические зависимости, описывающие зависимости D_{CA} от времен спин-решеточной релаксации для топливных эмульсий с разными D_{CA} .

5. Результаты могут найти применение в процессах применения (сжигания) топэмульсий для экономии энергоресурсов и охраны среды.

Список литературы

1. Зверева Э. Р., Макарова А. О., Бахтиярова Ю. В., Коллегов В. И., Ильин Н. П., Туранов А. Н., Зуева О. С. Вторичное использование малосернистых нефтяных остатков в качестве основы для котельного и судового топлива // Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики. 2022. Т. 24. № 1. С. 16–28. DOI: 10.30724/1998-2022-24-1-16-28.

2. Макеева Е. Н., Зверева Э. Р., Морозова О. Ю. Перевод котельных на альтернативное топливо // Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики. 2024. Т. 26. № 1. С. 107–117. DOI: 10.30724/1998-9903-2024-1-26-107-117.

3. Förster E., Becker J., Dalitz F., Görling B., Luy B., Nirschl H., Guthausen G. NMR Investigations on the Aging of Motor Oils // Energy Fuels. 2015. Vol. 29. Is. 11. P. 7204–7212.

4. Chukwumeka Ajaero, Ian Vander Meulen, Nicole E. Heshka, Qin Xin, et al. Evaluations of Weathering of Polar and Nonpolar Petroleum Components in a Simulated Freshwater–Oil Spill by Orbitrap and Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry // Energy Fuels. 2024. Vol. 38. Is. 8. P. 6753–6763. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.3c04994.

5. Yu L., Han M., He F. A review of treating oily wastewater // Arabian Journal of Chemistry. 2017. Vol. 10. Suppl. 2. P. S1913–S1922. DOI: 10.1016/j.arabj.2013.07.020.

6. Deng J. Status and development trend of innocuous treatment and resource utilization of kitchen waste // Journal of Environmental Engineering and Technology. 2019. Vol. 9. P. 637–642.

7. Kashaev R., Ahn N. D., Kozelkova V., Kozelkov O., Dudkin V. Online Multiphase Flow Measurement of Crude Oil Properties Using Nuclear (Proton) Magnetic Resonance Automated Measurement Complex for Energy Safety at Smart Oil Deposits // Energies. 2023. Vol. 16 (3). P. 1080. DOI: 10.3390/en16031080.

8. Аналитическая химия. В 3 т. Т. 2. Инструментальные методы анализа. Ч. 1 / Под ред. проф. А. А. Ищенко. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2020. 472 с. ISBN 978-5-9221-1866-8.

9. Кашаев Р. С., Козелкова В. О., Овсенко Г. А., Карачин В. И., Козелков О. В. Многопараметрический проточный измерительный комплекс для экспресс-контроля качества нефти методом протонной магнитно-резонансной релаксометрии // Измерительная техника. 2023. № 5. С. 52–60. DOI: 10.32446/0368-1025it.2023-5-52-60.

10. Данилов-Данильян В., Розенталь О. Методология достоверной оценки качества воды. V. Статистические методы исследования качества воды: параметрический подход // Экология и промышленность России. 2023. № 27 (1). С. 66–71. DOI: 10.18412/1816-0395-2023-11-66-71.

11. Патент РФ № 2689103 МПК E21 I47/00. Многофункциональная автоматическая цифровая интеллектуальная скважина / Кашаев Р. С., Козелков О. В., Сафиуллин Б. Р. // Изобретения. Полезные модели. 2019. Бюллетень изобретений 2019. № 15.

12. Harraq A. A., Choudhury B. D., Bharti B. Field-Induced Assembly and propulsion of colloids // Langmuir. 2022. Vol. 3. DOI: 10.1021/acs.langmuir.1c02581.

13. Safieva R. Z., Mishin V. D. Systems Analysis of the Evolution of Views on Oil Systems: From Petroleum Chemistry to Petroinformatics // Pet. Chem. 2021. Vol. 61. P. 539–554.

14. Сидоров В. Н., Черпицкий С. Н. Реактор с многоярными мешалками для обработки жидких сред // Патент № RU 2572330 C1. Заявка: 2014140893/05, 09.10.2014. Дата начала отсчета срока действия патента: 09.10.2014. Приоритет(ы): Дата подачи заявки: 09.10.2014. Опубликовано: 10.01.2016. Бюл. № 1. Патентообладатель ФГБОУ ВПО «Ярославский государственный технический университет». [Электронный ресурс]. URL: <https://patentimages.storage.googleapis.com/a3/94/5c/71ed55b1950077/RU2572330C1.pdf> (дата обращения: 28.04.2026).

15. Hogendoorn J., Boer A., Appel M., de Jong H., de Leeuw R., Magnetic Resonance Technology. A New Concept for Multiphase Flow Measurement / 31-th International North Sea Flow Measurement Workshop, 22-25 October 2013, Tonsberg, Norway.

Конфликт интересов: Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

Conflict of interest: The author declares that there is no conflict of interest.

Финансирование: Исследование выполнено при финансировании по Государственному бюджету.

Funding: The study was carried out with funding from the State budget.