

К ВОПРОСУ ОЧИСТКИ СУДОВЫХ НЕФТЕСОДЕРЖАЩИХ ВОД ОТ ГЛОБУЛ НЕФТЕПРОДУКТОВ

Розроблено модель подвійного електричного шару на поверхні глобул нафтопродуктів у воді. Досліджено вплив іонів солей, розчинених у воді, на стійкий стан глобули нафтопродуктів у воді. Визначено, що на стійкість глобул нафтопродуктів основний вплив роблять фізичні властивості нафти.

Ключові слова: глобули нафтопродуктів, іони солей.

Разработана модель двойного электрического слоя на поверхности глобул нефтепродуктов в воде. Исследовано влияние ионов солей, растворённых в воде, на устойчивое состояние глобулы нефтепродуктов в воде. Определено, что на устойчивость глобул нефтепродуктов основное влияние оказывают физические свойства нефти.

Ключевые слова: глобулы нефтепродуктов, ионы солей.

The model of a double electrical layer on a surface of particles petroleum in water is developed. The influence of ions of salts opened in water, on a proof condition of particles of petroleum in water is investigated. Is determined, that on stability of particles of petroleum the basic influence is done by physical properties of petroleum.

Key words: petroleum particles, ions of salts.

Постановка проблемы и цель работы. Одной из основных проблем судового энергетического оборудования является накопление на судне большого количества нефтесодержащих вод. Проблема очистки судовых нефтесодержащих вод весьма актуальна как с экономической, так и с экологической точек зрения.

Среди причин образования нефтесодержащих вод на судах можно выделить основные две [1, 2]:

1. Внешние протечки забортной воды через неплотности в трубопроводах, фитингах, арматуре, корпусах механизмов и аппаратов, дейдвудное устройство и др.

2. Внутренние протечки пресной воды через неплотности в трубопроводах, фитингах, арматуре, корпусах механизмов и аппаратов. Появление воды в результате ремонта теплоэнергетического оборудования. Отпотевание внутреннего корпуса судна и др.

Протечки топлива и смазочных материалов в машинном отделении судна смешиваются с поступающей забортной и пресной водой. В результате образуются нефтесодержащие воды. Поступление воды от указанных источников в общем балансе судовых нефтесодержащих вод неодинаково и зависит от целого ряда причин, связанных с типом судна, энергетической установкой и во многом зависит от их технического состояния.

Международной Конвенцией МАРПОЛ 73/78 определены технические требования по предотвращению загрязнения моря с судов [3].

Эта конвенция предусматривает следующие технические средства для предотвращения загрязнения водной среды судовыми нефтесодержащими водами:

1. Сборные танки;
2. Нефтеводяное фильтрующее оборудование, обеспечивающие концентрацию нефтепродуктов в воде 15 мг/л;
3. Автоматическое устройство для закрытия сливных клапанов, когда концентрация нефтепродуктов в воде превышает 15 мг/л.

Конвенция МАРПОЛ 73/78 устанавливает более жесткие требования для особых районов – Средиземном, Черном, Балтийском и Красном морях, а также в районах заливов.

Конвенция МАРПОЛ 73/78 не устанавливает в каком состоянии нефтепродукты находятся в воде: в виде дисперсий или в растворенном виде.

В нефтепродуктах содержатся большое количество водорастворимых органических веществ [4]: нефтяные кислоты, фенолы, смолы и др. При контакте с водой эти вещества растворяются в воде и создают предпосылки формирования устойчивых водонефтяных эмульсий. Это обуславливает необходимость оценки требований Конвенции МАРПОЛ 73/78 к очищаемой воде как со стороны эффективности очистки ее от

глобул нефтепродуктов, так и от растворенных органических веществ.

В связи с изложенным выше для правильного выбора методов и средств очистки судовых нефтесодержащих вод необходимо изучить:

1. Дисперсный состав глобул нефтепродуктов в воде;
2. Динамику изменения дисперсного состава глобул нефтепродуктов в воде с течением времени;
3. Номенклатуру растворяемых в воде компонентов нефтепродуктов и их ориентировочные концентрации.

Анализ последних исследований и публикация.

В работе [2] приведено обобщение исследований по составу дисперсий нефтепродуктов в судовых

водах. Основным из важных показателей физико-химических свойств судовых нефтесодержащих вод является значение pH, которое колеблется в пределах 6,0-7,6. Таким образом можно сделать вывод, что судовые нефтесодержащие воды имеют нейтральную или слабокислую реакцию. Такое значение pH определяется большим количеством растворенных в воде кислых компонентов нефтепродуктов. Основную долю в этих нефтепродуктах составляют топливо, свежее и отработанное смазочное масло с достаточно большим содержанием серы.

Проведенные исследования показывают, что в судовых нефтесодержащих водах содержатся следующие вещества, представленные в таблице 1.

Таблица 1

Физико-химические свойства нефтепродуктов, содержащихся в судовых водонефтяных эмульсиях

Показатели	Топливо	Масло	
		Свежее	Отработанное
Содержание фракции, %	60...85	15...40	
Плотность, кг/м ³	830...950	880...900	850...920
Удельная электропроводность, 10 ⁻⁹ Ом/м	0,05...1,02	0,78...5,37	30,0...34,0
Содержание механических примесей, %	0,15...0,20	0,10...0,12	1,5...2,0
Кислотность, мг/г КОН	4,0...5,0	0,10...0,15	2,5...3,0
Содержание химических примесей и продуктов окисления в нефтяной фракции, %:			
– зола			
– асфальтены	0,10...0,15	0,30...0,60	0,30...0,60
– сера	0,08...0,12	0,93...1,62	0,93...1,62
– органические соединения	0,20...0,28	–	–
– углеводороды	2,8...3,2	–	–
– оксикислоты	–	87,4...99,5	87,4...99,5
– карбонатные соединения	–	0,87...1,14	0,87...1,14
		1,17...1,20	1,17...1,20

Исследования [2] солевого и ионного состава судовых нефтесодержащих вод показало, что в них в основном содержатся соединения Na, K и Mg. С позиций воздействия этих соединений на стабилизацию водонефтяной эмульсии можно сделать вывод, что в качестве стабилизаторов глобул нефтепродуктов могут служить следующие ионы: HCO₃⁻, Cl⁻, Br⁻, SO₄⁻, CO₃⁻² и др. А ионы Na⁺, K⁺ и Mg⁺² определяют степень коалесценции нефтесодержащих вод. Концентрация ионов этих солей определяет стабилизированный фракционный состав частиц нефтепродуктов в воде. Изменение концентрации ионов в воде должно существенно влиять на формирование двойного электрического слоя возле частицы нефтепродуктов. Основным показателем для нефтесодержащих сточных вод является их устойчивость, которая обусловлена следующими основными факторами: дисперсность системы; физико-химические свойства адсорбционных оболочек на каплях дисперсной фазы; наличие на глобулах дисперсной фазы двойного электрического слоя; температура и pH среды [5]. Теория двойного электрического слоя связывает агрегативную устойчивость эмульсионных систем с образованием двойного электрического слоя, который

препятствует сближению глобул нефтепродуктов на расстояние, где действуют молекулярные силы притяжения. Двойной электрический слой может быть образован либо в результате адсорбции ионов электролита, либо в результате взаимодействия веществ дисперсной фазы со средой и ионизацией молекул. При этом дебаевская толщина двойного электрического слоя в эмульсиях достигает 10...20 мкм [6]. Следует отметить тот факт, что в эмульсиях нефтяные частицы имеют отрицательный заряд. По мнению автора работы [6] вокруг глобулы нефти образуется гидратная оболочка, представляющая собой оплотненную атмосферу диполей воды. С другой стороны, по мнению авторов работ [4.5] высокую стойкость «бронирующих» оболочек возле частиц нефтепродуктов обеспечивает наличие в воде металлов, асфальтенов, смол, парафинов.

Механизм процессов образования, стабилизации и разрушения нефтяных эмульсий рассматривался многими исследователями, однако эти вопросы достаточно полно не раскрыты до настоящего времени.

Изложение основного материала

В виду отсутствия достоверных данных по дебаевской толщине двойного электрического слоя

возникла необходимость рассмотреть задачу формирования этого слоя на основе данных по структуре воды. Из всего объема литературных данных по структуре воды наиболее интересны исследования, приведенные в работе [7]. В данной работе сделан вывод, что в отличие от кристаллического льда, где между всеми молекулами воды энергия связи одинакова, в нанокластерах есть чередование сильных и слабых связей (и соответствующих расстояний) между отдельными молекулами. Этот вывод основан на постулате плоской гексометрической структуре построения кластера воды. Возникает закономерный вопрос – каким же образом плоские кластеры взаимодействуют в воде?

Нами был выполнен ряд теоретических исследований по структуре воды [8-10]. В результате проведенных исследований получено, что кластер воды формируется возле протона (H^+) и гидроксила (OH^-) для дистиллята. Для речной и морской воды центрами образования кластеров служат ионы солей и органических веществ, растворенных в воде. В устойчивой системе количество молекул воды в кластере будет равным 12 в диапазоне изменения температуры от 0 до 20 °С. При этом следует отметить, что кластер имеет чередование зон с положительными и отрицательными зарядами.

Мы предположили, что наличие зон на условной поверхности кластера с положительными и отрицательными зарядами дает возможность формирования возле глобулы нефтепродуктов устойчивого слоя воды, в которой находятся ионы растворенных в воде неорганических и органических веществ.

Изложенное выше позволяет сделать предположение, что фракционный состав глобул нефтепродуктов в воде определяется количеством растворенных в ней веществ и их физико-химическими свойствами. Это предположение в достаточной мере подтверждается данными работы [11]. В данной работе исследовался дисперсный состав глобул нефтепродуктов в дистилляте и обычной речной воде, содержащей соли натрия, кальция и др. Дисперсионный анализ эмульсий [11] с помощью микрофотографий позволил построить гистограммы распределения глобул дисперсной фазы по размерам (рис. 1). Установлено, что диаметр глобул воды в эмульсиях на нефтяной основе измеряется величинами от 2 до 20 мкм (средний размер 10-12 мкм), в эмульсиях на нефтедистиллятной основе глобулы дисперсной фазы имеют размеры от 0,5 до 15 мкм (средний диаметр 6-8 мкм).

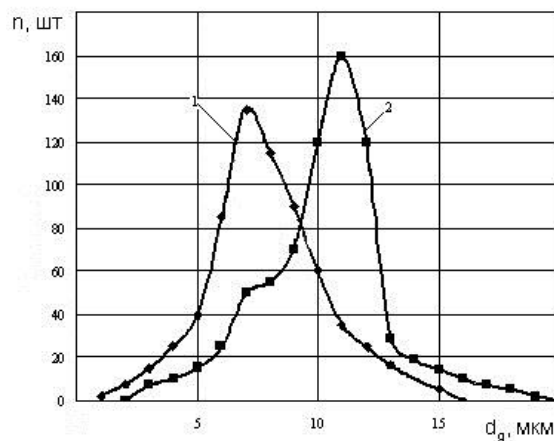


Рис. 1. Фракционное распределение глобул нефтепродуктов в дистилляте и в речной воде. 1 – дистиллят; 2 – речная вода.

При изучении фракционного состава глобул нефти в том и другом случае использовался один и тот же сорт нефти. Это позволяет сделать вывод, что размеры глобул нефти в речной воде увеличиваются только за счет присутствия в воде солей металлов.

При контакте нефтепродуктов с водой без перемешивания последних количество нефтепродуктов, перешедших в воду, с увеличением времени возрастает. С увеличением контакта от 2 до 120 ч количество нефти в воде возрастает от 0,2 до 1,4 мг/л, дизельного топлива – от 0,2 до 0,8 мг/л, а растворимости бензинов зависит не только от времени, но и от метильных и метиленовых групп углеводородов, входящих в состав бензина. Для метильных и метиленовых групп концентрация бензина А-76 в воде при контакте от 2 до 120 ч увеличивается от 1,4 до 11,9 мг/л, а для ароматических углеводородов при тех же параметрах – от 2,6 до 34 мг/л.

Устойчивость фракционного состава глобул нефтепродуктов в воде исследовалась в работе [12]. Как показали исследования (рис. 2) с течением времени происходит изменения фракционного состава глобул масла за счет коагуляции и расслоения эмульсии.

В работе [11, 12] не представлен состав воды, которая использовалась в экспериментах. А также не приведен состав нефти. Поэтому выполнить анализ этих данных с целью получения корреляционных зависимостей пока не представляется возможным. Для искусственно созданной эмульсии типа «масло – вода» [13] характерны два пика на зависимости количественного распределения глобул масла (рис. 3).

На основании изложенного можно сделать вывод, что в основном в воде содержатся глобулы нефтепродуктов с размерами менее 10 мкм.

С целью определения основных факторов, влияющих на равновесное состояние глобул нефте-

продуктов в воде была разработана математическая модель, учитывающая равновесие между силой Архимеда и электростатическими силами, формирующими

двойной электрический слой возле глобулы нефтепродуктов.

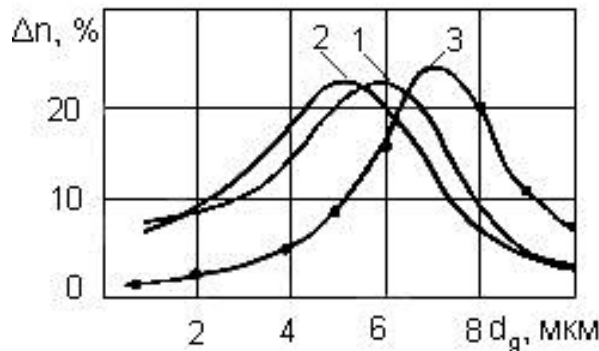


Рис. 2 Дисперсный состав эмульсии «мазут в воде» (Δn – содержание фракции; d – стоксовский диаметр).
1 – сразу после смешивания; 2 – после двух часового отстаивания;
3 – данные работы [11] для системы «дистиллят – нефть».

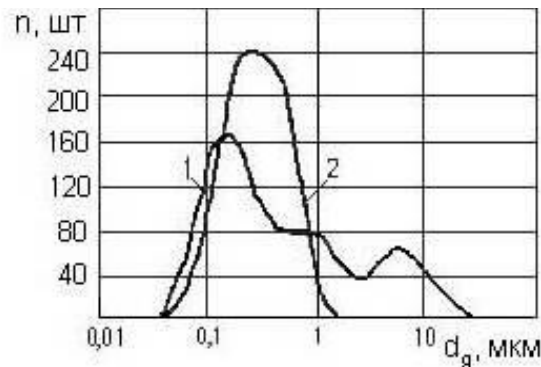


Рис. 3. Количественное распределение глобул масла в дистилляте.
1 – смесь липидных масел.; 2 – растительное масло.

На основании изложенного можно сделать вывод, что в основном в воде содержатся глобулы неф тепродуктов с размерами менее 10 мкм.

С целью определения основных факторов, влияющих на равновесное состояние глобул нефтепродуктов в воде была разработана математическая модель, учитывающая равновесие между силой Архимеда и электростатическими силами, формирующими двойной электрический слой возле глобулы нефтепродуктов.

В основу математической модели двойного электрического слоя возле глобулы нефтепродуктов была положена модель ассоциата из двенадцати молекул воды, расположенных равномерно в два слоя

вокруг иона, растворенной в воде соли [8, 9]. Заряд иона практически не влияет на размер ассоциата. Кроме того, в модели была учтена порозность ассоциатов в двойном электрическом слое.

В результате анализа величин, входящих в математическую модель было определено, что определяющими факторами равновесного состояния глобулы нефтепродуктов в воде являются:

- количество и масса ионов, находящихся в воде;
- плотность нефтепродуктов.

В табл. 2 приведены масса основных ионов солей, которые могут присутство-вать в воде.

Таблица 2

Масса ионов, присутствующих в воде

Ион, молекула	Масса, кг
H ₂ O	2,99 * 10 ⁻²⁶
Na ⁺	3,82 * 10 ⁻²⁶
Mg ⁺²	3,98 * 10 ⁻²⁶
Cl ⁻	5,81 * 10 ⁻²⁶
K ⁺	6,48 * 10 ⁻²⁶
Ca ⁺²	6,65 * 10 ⁻²⁶
CO ₃ ⁻²	9,97 * 10 ⁻²⁶
HCO ₃ ⁻	10,13 * 10 ⁻²⁶
Br ⁻	13,12 * 10 ⁻²⁶
SO ₃ ⁻²	13,28 * 10 ⁻²⁶
SO ₄ ⁻²	15,94 * 10 ⁻²⁶

Исследования влияния массы иона на равновесное состояние глобулы нефтепродуктов (плотность 900 кг/м^3) приведены на рис. 4. На основании данных, приведенных на рис.3 можно сделать вывод, что масса

иона любого знака, находящегося в двойном электрическом слое, мало влияет на равновесный диаметр глобулы нефтепродуктов

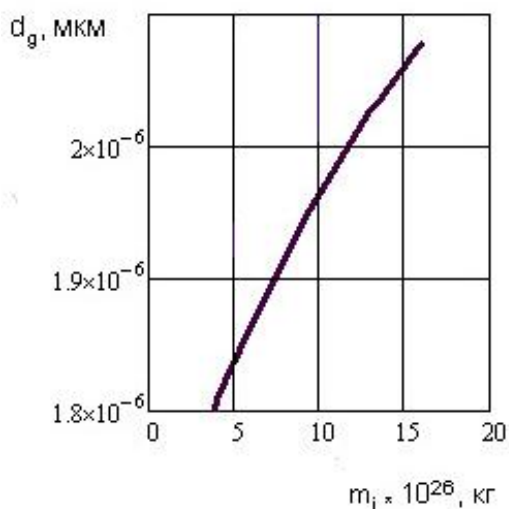


Рис. 4. Зависимость равновесного диаметра глобулы нефтепродуктов d_g массы иона m_i .

Дальнейшие исследования велись в части определения влияния плотности нефтепродуктов на равновесный диаметр глобулы нефтепродуктов в воде. На рис. 5 представлены результаты расчетов

зависимости равновесного диаметра глобулы нефтепродуктов при формировании двойного электрического слоя ионами SO_4^{-2} и Na^+ .

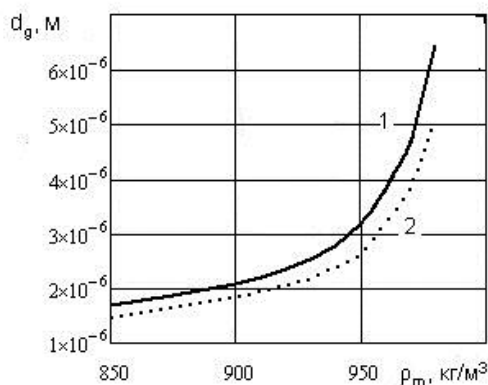


Рис. 5. Рис. 3. Зависимость равновесного диаметра глобулы нефтепродуктов d_g плотности нефтепродукта ρ_m . 1- зависимость для ионов SO_4^{-2} ; 2- зависимость для ионов Na^+ .

Вероятностные расчеты концентрации ионов в двойном электрическом слое согласно табл. 2 дают удовлетворительную сходимость с данными работ [11...13].

Выводы. На основании разработанной марематической модели было исследовано влияние ионов солей, растворенных в воде, и физических свойств

нефтепродуктов. Установлено, что основное влияние на равновесие глобулы нефтепродуктов воде оказывают физические свойства нефти. Полученные теоретические данные имеют удовлетворительную сходимость с данными экспериментальных исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зубрилов С. П. Охрана окружающей среды при эксплуатации судов / С. П. Зубрилов, Ю. Г. Ищук, В. И. Косовский. – Л. : Судостроение, 1989. – 256 с.
2. Грановский М. Г. Универсальная электроустановка для очистки жидкости на судах. – Л. : Судостроение, 1978. – 92 с.
3. Международная конвенция по предотвращению загрязнению с судов 1973 года и Протокол 1978 года. – М. : ЦРИА «Морфлот», 1980. – 364 с.

4. Сафиева Р. З. Химия нефти и газа. Нефтяные дисперсные системы: состав и свойства (часть 1): [учебное пособие]. – М. : РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина, 2004. – 112 с.
5. Адельшин А. Б. К проблеме интенсификации процессов гидродинамической очистки нефтесодержащих сточных вод / А. Б. Адельшин, А. В. Бусаев, Н. И. Потехин, А. С. Селюгин, А. А. Адельшин // Известия КГАСА. – 2003. – № 1. – С. 91-96.
6. Ребиндер П. А. Поверхностные явления в дисперсных системах. Избранные труды. – М. : Наука, 1978. – 368 с.
7. Davidson Erlend R. M., Alavi A., Michaelides A. Dynamics of quantum tunneling: Effects on the rate and transition path of OH on Cu(110). Phys. Rev. B. 81, 153410 (2010).
8. Лейбович Л. И. О структуре воды / Л. И. Лейбович, В. А. Майстренко // Сб. науч. трудов по матер. Международной научно-практической конференции «Современные направления теоретических и прикладных исследований'2008». Том 21. Химия, Биология. Медицина, ветеринария и фармацевтика. – Одесса : Черноморье, 2008. – С. 12–16.
9. Лейбович Л. И. Структура воды и ее физические свойства / Л. И. Лейбович // Сб. научн. трудов по материалам Международной научно-практической конференции «Современные направления теоретических и прикладных исследований'2009», Том 26. – Одесса : Черноморье, 2009. – С. 82–85.
10. Лейбович Л. И. Анализ температурных изменений в структуре воды Л. И. Лейбович / Сб. науч. трудов Международной научно-практической конференции «Перспективные инновации в науке, образовании, производстве и транспорте'2010» Том 15. Медицина, ветеринария и фармацевтика. Химия. 21 -30 июня 2010 г. – Одесса : Черноморье, 2010. – С. 97–100
11. Мусабилов М. Х. Разработка комплекса технологий сохранения увеличения продуктивности при вскрытии и эксплуатации нефтяных пластов: автореферат диссертации на соискание степени доктора технических наук. – Бугульма, 2007. – 39 с.
12. Стахов Е. А. Очистка нефтесодержащих сточных вод предприятий хранения и транспорта нефтепродуктов. – Л. : Недра, 1983. – 263 с.
13. Херслёф Б., Тингвал П., Корнфелдт А., Фелицына С. Б. Пищевая липидная композиция в форме частиц / Патент 200701884 (13) А1. А23D 7/00 (2006.01), А23L 1/00 (2006.01). – 2006.03.02.

Рецензенты: д.т.н., проф. Радченко М. И.,
к.т.н., доц. Сирота О. А.

© Лейбович Л. И., 2011
© Дымко Б. В., 2011
© Язловецкий А. В., 2011

Стаття надійшла до редакції 11.05.2011р.