

УДК 621.6

Чичурин Александр Геннадьевич¹, доцент кафедры эксплуатации судовых энергетических установок, к.т.н, доцент
e-mail: alex1.chich@yandex.ru

Шураев Олег Петрович¹, доцент кафедры эксплуатации судовых энергетических установок, к.т.н, доцент
e-mail: solwrk@inbox.ru

Чернов Владимир Александрович¹, соискатель
e-mail: vov7777@bk.ru

¹Волжский государственный университет водного транспорта, г. Нижний Новгород, Россия.

УТИЛИЗАЦИЯ НЕФТЕСОДЕРЖАЩИХ ВОД НА ВОДНОМ ТРАНСПОРТЕ

Аннотация. Выполнен анализ ситуации с накоплением и обработкой нефтесодержащих вод на судах. Рассмотрены факторы, влияющие на скорость разделения воды и нефтепродуктов при отстаивании в судовых условиях. Показано, что после длительного отстаивания нефтесодержащие воды разделяются на верхний слой, характеризующийся высоким нефтесодержанием и нижний слой, с малым нефтесодержанием.

Ключевые слова: список нефтесодержащие воды, методы очистки, скорость разделения воды и нефтепродуктов

Очистка нефтесодержащих вод (НСВ) является одной из актуальных задач, связанных с эксплуатацией судна. На водном транспорте различают нефтесодержащие трюмно-балластные воды и воды машинных отделений, которые на морских судах называют льяльными, а на речных подсланевыми. Трюмно-балластные нефтесодержащие воды появляются, в случае обеспечения необходимой остойчивости судна, когда грузовые помещения (трюмы) танкера или топливные танки двойного дна судна после использования топлива замещаются забортной водой. В соответствии с требованиями Конвенции МАРПОЛ на морских судах устанавливается только оборудование, предназначенное для очистки льяльных вод, которые далее по тексту будем называть нефтесодержащими водами.

Анализ современных конструкций судовых технических средств очистки нефтесодержащих вод свидетельствует о том, что в большинстве своем выбор устройств очистки НСВ (УО НСВ) являются не всегда обоснованным, что может повлечь к появлению ряда негативных факторов [1, 2, 3]. Прежде всего, это большие эксплуатационные расходы на обслуживание УО НСВ [4, 5]. Кроме того, эксплуатация многих УО НСВ предусматривает потребление определенного количества расходных материалов, например, фильтров, которые иногда весьма затратно и сложно как приобрести, так и утилизировать. При этом установленное на судне оборудование УО НСВ далеко не во всех условиях эксплуатации обеспечивает необходимую степень очистки НСВ.

В силу указанных выше причин, а также в сочетании с весьма суровыми мерами, предпринимаемыми к нарушителям норм требуемой степени очистки НСВ, экипажи судов зачастую просто не используют штатные УО НСВ, а накапливают НСВ в специальных танках или цистернах с последующей сдачей в портах или на суда

сборщики. Однако такие действия требуют определенных материальных и временных расходов, что для судовладельца не всегда приемлемо. Кроме того, могут возникать на судне ситуации, когда повышается скорость накопления НСВ, например, в случае аварии СЭУ, или судно совершает длительный переход, что создает предпосылку к сбросу неочищенных НСВ.

Аналогичные проблемы, связанные с очисткой НСВ возникают не только на судах, они также имеются на береговых станциях очистки НСВ, принимающих НСВ с судов, у нефтяников при добыче и переработке нефти, автотранспортных предприятий и т.д. [4, 5].

Одним из самых простейших способов очистки НСВ является их отстаивание. В том или ином виде оно применяется во многих современных УО НСВ. Поэтому целесообразно более подробно рассмотреть процессы, происходящие при отстаивании НСВ.

Количество нефтепродуктов (НФП), содержащихся в льяльной воде, колеблется в широких пределах и зависит от типа СЭУ, его возраста и технического состояния и обычно не превышает 1-2% (10-20 тыс. ppm), хотя в отдельных аварийных случаях может достигать 90% и более [1, 2]. НФП в НСВ представляют собой частицы всех видов топлив, смазочных и моющих средств, применяемых в машинном помещении. НСВ по сути своей представляют некий «портрет» СЭУ судна, показатель ее совершенства и грамотности обслуживания.

Средняя плотность топлива и смазочного масла, содержащихся в льялах МО судов, оценивается в пределах 0,84...0,98 г/см³. Среднее содержание механических примесей в льяльных водах 0,006 %. Водородный показатель льяльных вод рН = 5,9...8,5. Концентрация растворенных нефтепродуктов составляет 5...10 ppm.

Одним из важнейших показателей НСВ, влияющих на процессы отстаивания, является степень дисперсности капельных нефтепродуктов в льяльных водах и их концентрация. Эти параметры НСВ зависят от возраста судна, правил его эксплуатации, степени загрязнения НСВ, типа и характеристик перекачивающих насосов. НСВ обычно представляют собой нефтеводные эмульсии и содержат частицы различных размеров. По данным [1, 6] в эмульсии сохраняется в стойком состоянии около 50 % капелек диаметром до 10 мкм, около 25 % капелек диаметром 10...30 мкм, остальное – капельки диаметром от 30 до 200 мкм и нефтепродукты, растворенные в воде.

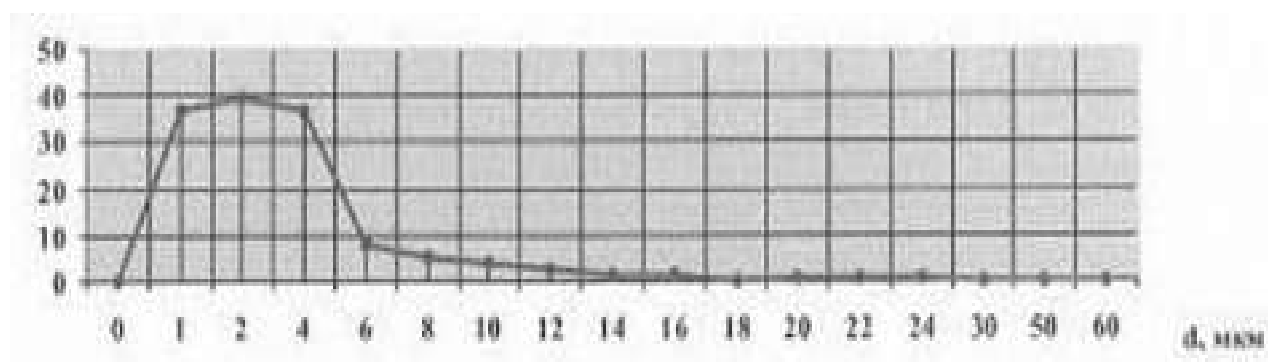


Рисунок 1 - Процентное содержание частиц в льяльных водах для камчатских рыболовецких судов (по материалам работы [7])

На рисунке 1 показаны усредненные по целому ряду камчатских рыболовецких судов данные о процентном содержании частиц в льяльных водах [7]. НСВ на этих судах в основном находятся в мелкодисперсном состоянии: размеры частиц НФП редко превышают 5...6 мкм. По мнению автора работы [7] такая картина объясняется неблагоприятными штормовыми условиями, в которых находились суда и соответственно активным перемешиванием льяльных вод.

Далее на основе известных источников проведем более детальный анализ способности к всплытию частиц НФП различного диаметра в воде.

На рисунке 2 приведена зависимость скорости всплытия в воде частиц нефти от их диаметра и температуры [1]. Здесь диаметр частиц изменяется в пределах от 300 мкм до 1.9 мм, а температура от 15 до 60 °С. Из рисунка 2 видно, что для всех рассматриваемых температур скорость всплытия частиц нефти с уменьшением их диаметра уменьшается, причем, чем выше температура, тем сильнее ее влияние на скорость всплытия. Так, для частиц диаметром 1 мм скорость всплытия составляет порядка 0.6 см/с при температуре 15 °С, а при температуре 60 °С она будет более чем в два раза больше.

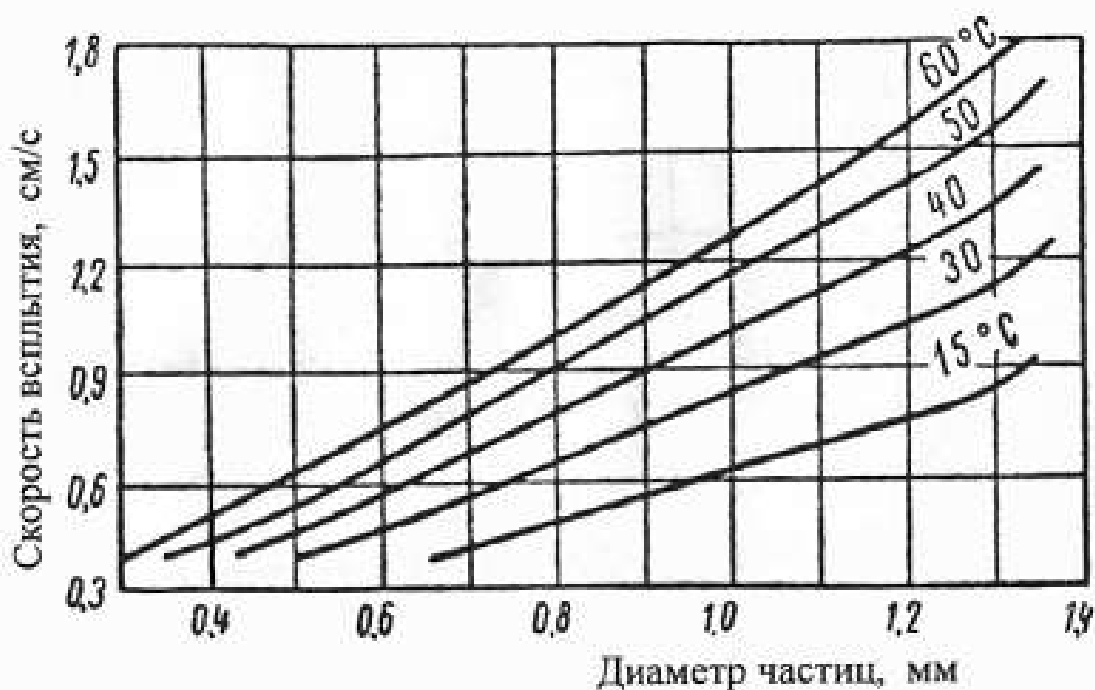


Рисунок 2 - Зависимость скорости всплытия в воде частиц нефти от их диаметра и температуры

Также известны результаты по исследованию скорости всплытия частиц нефти в зависимости от их размеров, удельного веса нефтепродуктов и температуры воды, выполненные Всесоюзным научно-исследовательским институтом водоснабжения, канализации, гидротехники и инженерной гидрогеологии (ВНИИ ВОДГЕО), представленные на рисунке 3. Здесь показаны зависимость скорости всплытия частиц нефтепродуктов различного диаметра от их плотности. Как видно из рисунка 4 изменение удельного веса нефтепродуктов в пределах 0,73...0,87 практически не оказывает влияния на скорость всплытия нефтяных частиц размером до 60 мкм. Изменение же их размеров всегда отражается на скорости всплытия частиц, причем частицы с удельным весом 0,85 размером 50 мкм всплывают со скоростью 0.23 мм/сек, а частицы того же удельного веса размером 70 мкм со скоростью 0.4 мм/сек.

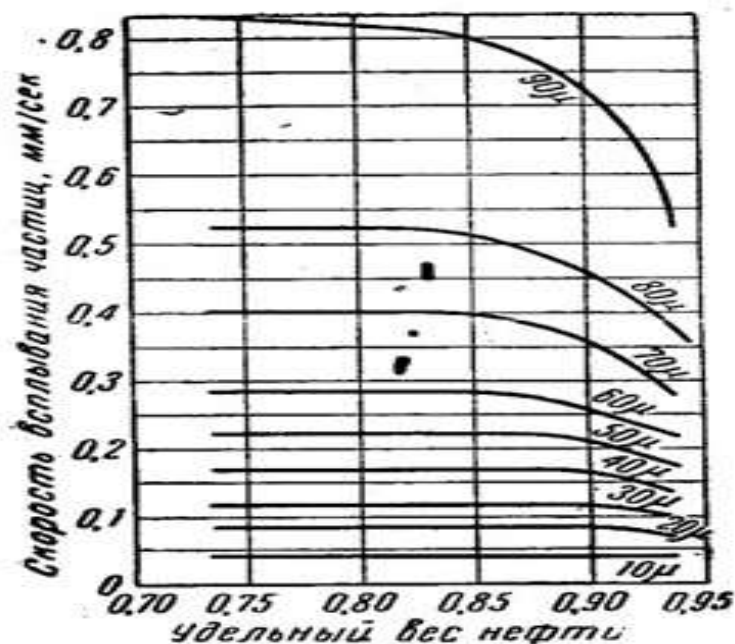


Рисунок 3 - Зависимость скорости всплытия частиц нефтепродуктов различного диаметра от их плотности.

На рисунке 4 приведена зависимость скорости всплытия частиц нефтепродуктов различного диаметра от их плотности, рассчитанная по формуле Стокса

$$w_{\text{вс}} = \frac{g \cdot d_{\text{ч}}^2 \cdot (\rho_{\text{ср}} - \rho_{\text{ч}})}{18 \cdot \mu_{\text{ср}}},$$

где $d_{\text{ч}}$ — диаметр частиц, $\rho_{\text{ср}}$ и $\rho_{\text{ч}}$ — плотность среды и всплывающих частиц соответственно, $\mu_{\text{ср}}$ — динамическая вязкость среды.

Здесь рассматривается диаметр частиц от 5 до 55 мкм, а диапазон рассматриваемых плотностей охватывает все возможные нефтепродукты, которые могут применяться на судах. Из приведенного рисунка видно, что скорость всплытия частиц нефтепродуктов существенно зависит от их диаметра и плотности. Скорость всплытия растет с увеличением диаметра частицы и уменьшением плотности нефтепродуктов. Однако для частиц от 10 мкм и ниже эта зависимость практически исчезает, и скорость всплытия приближается к нулю. Мелкодиспергированные капельки нефти при этом находятся во взвешенном состоянии. Также во взвешенном состоянии будут находиться и капли нефтепродуктов с плотностью близкой к плотности воды.

Из рассмотренного выше следует, что большие частицы нефтепродуктов, диаметром 200 мкм и более, сравнительно быстро всплывают, и образуют на поверхности воды пленку, а частицы диаметром от 10 до 200 мкм поднимаются к поверхности с конечной, весьма умеренной, скоростью. При этом скорость подъема растет с ростом диаметра частицы и уменьшением плотности нефтепродуктов. Как следует из рисунка 4 подниматься будут и частицы размером от 5 до 10 мкм с плотностью, отличной от плотности воды, однако их скорость подъема будет весьма небольшой. Это объясняется тем, что подъемная сила, действующая на каплю нефти, пропорциональна диаметру капли в кубе d^3 , а сила сопротивления движению капли пропорциональна диаметру капли d . При значительном уменьшении диаметра капли (менее 10 мкм) влияние диаметра на всплытие становится не существенным, так как подъемная сила практически сравнивается с силой сопротивления движению капли.

Скорость всплытия частиц нефтепродукта

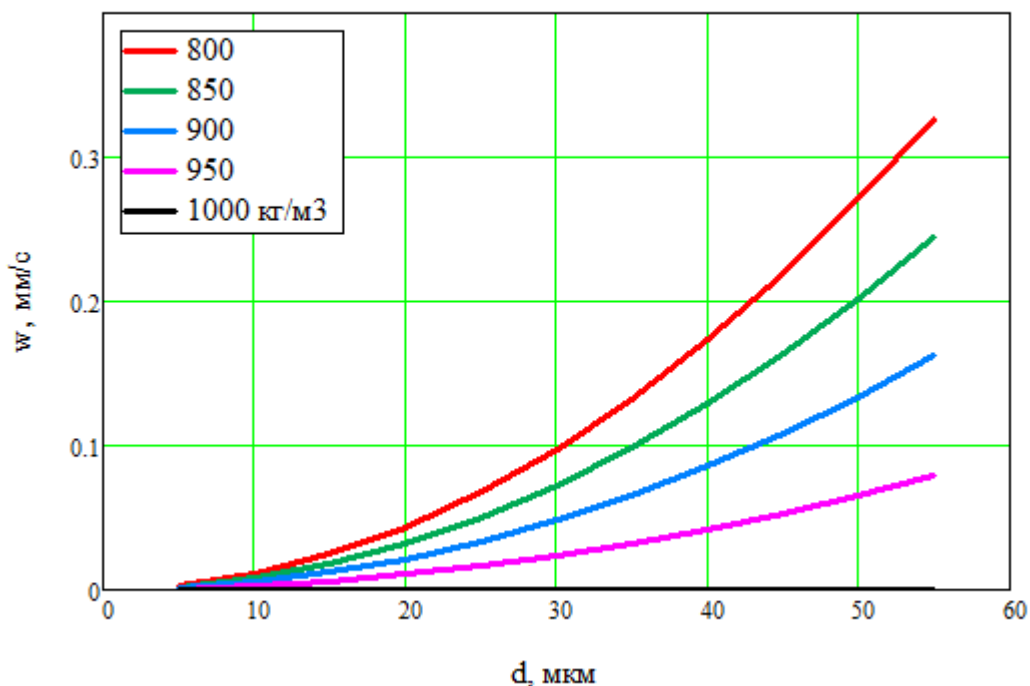


Рисунок 4 - Зависимость скорости всплытия частиц нефтепродуктов различного диаметра от их плотности.

Что касается частиц размерами от 5 мкм и менее, то, как известно, они участвуют в броуновском движении [8], то есть движутся поступательно по весьма сложным траекториям или вращаются. Броуновские частицы обычно не тонут и не всплывают, а находятся в среде во взвешенном состоянии. Броуновские частицы, как и молекулы, находятся в беспорядочном движении. Соответственно, они подчиняются всем газовым законам.

Таким образом, при плотности выше плотности воды, одни частицы нефтепродуктов медленно, другие быстрее поднимаются в верхние слои НСВ, а в нижних слоях остаются мелкие частицы от 5 мкм и ниже, а также частицы различных диаметров с плотностью, близкой к плотности воды, то есть частицы тяжелых нефтепродуктов типа мазута, смазки и т.д. В результате продолжительного отстаивания нефтесодержание в нижних слоях НСВ может достигать порядка сотни ppm [2].

Практически все авторы отмечают весьма высокую устойчивость мелких частиц НФП, остающихся в воде после продолжительного отстаивания – они практически не подвергаются объединению, хотя этот процесс характерен для более крупных частиц НФП [1, 2, 9]. Существует ряд теорий, объясняющий этот эффект: это теория двойного электрического слоя, теория на основе эффекта Гиббса-Марангони, теория на основе теории «расклинивающего давления», теория бронирующих оболочек и др. [1, 2, 9]. Наиболее признанной считается теория бронирующих оболочек.

В рассматриваемых НСВ в самой воде и нефтепродуктах, эмульгированных в ней всегда присутствуют поверхностно-активные вещества (ПАВ). ПАВ представляют собой молекулы, состоящие из олеофильных и гидрофильных концевых групп. ПАВ представляет собой достаточно длинную углеводородную молекулу, которая имеет неполярный хвост (принято его называть олеофильным концом) и полярную головку (гидрофильный конец). В ходе движения частиц нефтепродуктов и молекул ПАВ они встречаются и после преодоления определенного потенциального барьера олеофильный конец молекулы располагается в нефти, а гидрофильный закрепляется в воде. Причем, чем

интенсивнее и дольше движение частиц нефтепродуктов и молекул ПАВ, тем больше молекул ПАВ “прилипает” к частице нефтепродуктов. Это создает вокруг каждой капли нефти защитную пленку, что приводит к стабилизации эмульсии.

С течением времени величина защитного слоя на частицах НФП растет, говорят эмульсия стареет. Исходя из сказанного выше, этому процессу в большей степени подвержены мелкие частицы размером менее 5 мкм, так как они находятся в постоянном броуновском движении, не подвержены отстаиванию и движутся среди практически неподвижных частиц тяжелых НФП, которые и являются одним из поставщиков ПАВ. Наличие защитного слоя на поверхности мелких частиц НФП препятствует их сближению и объединению даже при достаточно сильных столкновениях. В результате такая эмульсия из мелких частиц НФП является весьма стабильной. Кроме того НСВ, с малой концентрацией НФП содержат до 10 ppm растворенных НФП.

Таким образом, после продолжительного отстаивания НСВ разделяются на две составляющие: верхний слой, характеризующийся высоким нефтесодержанием, и нижний слой, с малым нефтесодержанием. Причем, НФП в нижнем слое - это мелкие (менее 5 мкм) и высокостабильные частицы.

Выводы

1. Очистка нефтесодержащих вод на морском транспорте относится к числу наиболее актуальных задач. В настоящее время для судов обязательной является очистка подсланевых вод машинного отделения. Процентное содержание НФП в НСВ может достигать 1-2% и более.

2. После продолжительного отстаивания НСВ разделяются на две составляющие - верхний слой, характеризующийся высоким нефтесодержанием и нижний слой, с малым нефтесодержанием. Частицы НФП нижнего слоя имеют размеры порядка нескольких микрометров и меньше. Вследствие наличия в составе НСВ ПАВ частицы НСВ приобретают прочную «оболочку», которая препятствует их объединению даже при сильном столкновении. Кроме того, НСВ с малой концентрацией НФП содержат до 10 ppm растворенных НФП.

Список литературы:

1. Тихомиров Г.И. Технологии обработки воды на морских судах. Курс лекций: учебн. пособие для курсантов и студентов морских специальностей. – Владивосток: Мор. гос. ун-т, 2013. – 159 с.

2. Ермошкин Н.Г., Калугин В.Н., Корнилов Э.В., Кулешов И.Н. Судовые установки очистки нефтесодержащих вод. – Одесса, Феникс, 2004. – 41 с.

3. Чичурин А.Г., Шураев О.П., Валиулин С.Н. Утилизация нефтесодержащих вод с малым содержанием нефтепродукта. Труды 19-го международного научно-промышленного форума «Великие реки», Выпуск 7, 2018 г. – EDN JGDSBA.

4. Роев Г.А., Юфин В.А. Очистка сточных вод и вторичное использование нефтепродуктов. – М.: Недра, 1987. – 224с.

5. Стахов Е. А. Очистка нефтесодержащих сточных вод предприятий хранения и транспорта нефтепродуктов. – Л.: Недра, 1983. – 263 с.

6. Нунупаров С.М. Предотвращение загрязнения моря судами. - М.: Транспорт, 1979. – 336 с.

7. Касперович Е. В. Судовые нефтесодержащие (льляльные) воды, их физико-химические параметры и очистка // Вестник Камчатского государственного технического университета. – 2005. – № 4. – с. 63-66. – EDN NMUSAV.

8. Савицкая Т.А., Котиков Д.А. Коллоидная химия: опорный конспект лекций. – Минск: БГУ, - 2008. – 120 с.



9. Адельшин А.Б., Бусарев А.В., Потехин Н.И., Селюгин А.С., Адельшин А.А. К проблеме интенсификации процессов гидродинамической очистки нефтесодержащих сточных вод. // Известия КГАСА, – 2003, №1, с. 91-96.

DISPOSAL OF OILY WATERS ON WATER TRANSPORT

Alexandr G. Chichurin, Oleg P. Shurayev, Vladimir A. Chernov

Abstract. The analysis of the situation with the accumulation and treatment of oily waters on ships was carried out. The factors influencing the separation rate of water and petroleum products during settling in ship conditions are considered. It is shown that after prolonged sedimentation, oil-containing waters are divided into an upper layer characterized by high oil content and a lower layer with low oil content.

Keywords: list of oily waters, purification methods, separation rate of water and petroleum products

