

УДК 504:628.3:532
К 90

ДЕСТАБІЛІЗАЦІЯ ВОДОНАФТОВИХ ЕМУЛЬСІЙ ЗАСОБАМИ ФІЗИКО-ХІМІЧНОЇ МЕХАНІКИ РІДИН

Н. В. Кулалаєва, канд. хім. наук, доц.

Національний університет кораблебудування, м. Миколаїв

Анотація. Розглянуто питання, пов'язані з проблемою зниження рівня забруднення навколишнього середовища стічними водами підприємств та об'єктів водного транспорту, що містять нафтопродукти. Визначено можливості підвищення ефективності процесу коалесценції при видаленні нафтопродуктів з технологічних стічних вод шляхом використання якостей поліелектролітів та силового розділення. Наведено гідроциклон, який дозволяє знизити експлуатаційні витрати при очищенні стічних вод від нафтопродуктів і створює умови, що сприяють поліпшенню екологічного стану гідросфери.

Ключові слова: екологія гідросфери, забруднення води, нафтопродукти, стічні води, водоочисні гідроциклони, поліелектроліт.

Аннотация. Рассмотрены вопросы, связанные с проблемой снижения уровня загрязнения окружающей среды сточными водами предприятий и объектов водного транспорта, содержащими нефтепродукты. Определены возможности повышения эффективности процесса коалесценции при удалении нефтепродуктов из технологических сточных вод путем использования свойств полиэлектролитов и силового разделения. Представлен гидроциклон, позволяющий снизить эксплуатационные расходы при очистке сточных вод от нефтепродуктов и создающий условия, которые способствуют улучшению экологического состояния гидросферы.

Ключевые слова: экология гидросферы, загрязнение воды, нефтепродукты, сточные воды, водоочистные гидроциклоны, полиэлектролит.

Abstract. The article deals with issues related to the problem of reducing pollution by sewage of urban economic enterprises containing petroleum products. The perspective ways and means to minimize the pollution are presented. The conditions of coalescence process efficiency of petroleum products taken out of technological sewage are defined by means of using properties of polyelectrolytes and power separation. The hydro cyclone, which creates conditions for reducing operational costs and contributes to the improvement of ecological state of the hydrosphere is shown.

Keywords: ecological state of the hydrosphere, water pollution, petroleum, waste water, water/oil hydro-cyclones, polyelectrolyte.

ПОСТАНОВКА ПРОБЛЕМИ

Обсяги забруднення води, зокрема нафтопродуктами (НП), незважаючи на нестачу енергоносіїв, не зменшуються. У результаті погіршуються санітарні умови проживання населення, не зни-

жується ризик онкологічних захворювань. Нафтопродукти, потрапляючи до харчового ланцюжка людини, трансформуються у сполуки, що провокують онкологічні захворювання [6, 7]. Тому забезпечення екологічної безпеки

стічних вод продовжує залишатися однією з головних задач сучасності. Особливу важливість це питання набуває при проектуванні, будівництві та експлуатації нових і реконструкції діючих підприємств, споруд, об'єктів водного транспорту та інших, що пов'язані з екологією гідросфери. З метою зниження техногенного навантаження нафтою і продуктами її переробки в Україні здійснюється екологічна експертиза в порядку, обумовленому чинним законодавством [1, 3]. Але забезпечення її вимог передбачає наявність відповідної матеріально-технічної бази. Отже, створення ефективного встаткування для видалення НП, які є стійкими слабкоконцентрованими водонафтовими емульсіями (ВНЕ), надзвичайно актуальне. Забезпечення екологічної безпеки довкілля пов'язане з дестабілізацією водонафтових дисперсних систем, тому що значна кількість забруднювачів надходить у навколишнє середовище саме у вигляді фазових складових дисперсних систем. Нафтопродукти належать до найпоширеніших і небезпечних, причому в більшості випадків для запобігання надходженню останніх у гідросферу необхідно руйнувати їхні водні емульсії. Саме вирішення питання дестабілізації ВНЕ для видалення нафтопродуктів зі стічних і технологічних нафтовмісних вод (НВВ) і є змістом даної статті, а також основним напрямком розробок автора, пов'язаних з апаратним забезпеченням шляхів розв'язання цієї проблеми. Позитивний результат досягається завдяки застосуванню інструментарію фізико-хімічної механіки рідин. Остання охоплює питання фізико-хімічних взаємодій у рухомому рідкому середовищі, врахування особливостей молекулярно-поверхневих явищ у граничних міжфазових шарах, процесів дифузії та інших, що пов'язані з руйнуванням дисперсних систем.

АНАЛІЗ ОСТАННІХ ДОСЛІДЖЕНЬ І ПУБЛІКАЦІЙ

Найбільш простими в експлуатації та економічно вигідними пристроями, які застосовуються із цією метою, є силові роздільники — гідроциклони (ГЦ). Існує значна кількість конструкцій ГЦ, у яких накладення відцентрових сил певної величини забезпечує згущення нафтових частинок (НЧ) усередині з наступним їхнім видаленням і таким чином поділ ВНЕ [2, 8, 9]. Однією з умов їхньої ефективної роботи є наступна вимога: зусилля, що прикладають до оброблюваного потоку ВНЕ, не повинні спричинити вторинне емульгування (дроблення) НЧ. Таке можливе тільки за рахунок забезпечення оптимального швидкісного режиму оброблюваної ВНЕ у робочій порожнині ГЦ. Проте цього замало, бо всередині робочої порожнини відбувається в основному тільки згущення НЧ, яке є причиною суттєвої особливості роботи силових роздільників: разом з НП видаляється значна кількість води (більше 30%). Повернення такого обсягу ВНЕ, що очищується, на повторну обробку економічно не доцільно.

МЕТОЮ ДОСЛІДЖЕННЯ є визначення умов дестабілізації слабкоконцентрованих водонафтових емульсій для підвищення ефективності роботи силових роздільників — гідроциклонів.

ВИКЛАД ОСНОВНОГО МАТЕРІАЛУ

Удосконалення технологій поділу НВВ для очищення, зокрема технологічних скидів у навколишнє середовище промислових підприємств і об'єктів водного транспорту, вимагає як одну з визначальних умов створення для них діючої апаратної бази. У той же час силові роздільники (гідроциклони), що використовуються в складі технологічних

схем для здійснення попередньої очистки, як недолік мають не тільки низьку очисну здатність, але й продуктивність за очищеною водою. Причина полягає в наступному. Частинки фазової складової ВНЕ, якою є НВВ, потрапляючи у робочу порожнину ГЦ, під впливом масових сил спочатку концентруються в його центральній частині, а потім за рахунок організації струму рідини до нафтозахоплюючого пристрою видаляються у збірну ємність. При цьому з ними одночасно виходить до 30% води, що проходила очищення. Очисну здатність і продуктивність ГЦ даного типу (для видалення рідкої фази) можна підвищити шляхом інтенсифікації процесу коалесценції НЧ, які переміщуються в його центральну частину. Для цього слід забезпечити умови утворення нафтових крапель такої величини, що дасть можливість їм самотійно, без примусової організації руху рідини, під дією архімедової та масової сил, опинитися в нафтозахоплюючому пристрої.

Реалізація зазначеного здійснюється, по-перше, застосуванням у ГЦ як прямого апарата оригінальної коалесціуючої вставки, оскільки процес коалесценції НЧ більш ефективний при їхній взаємодії з твердою коалесціуючою поверхнею. При цьому утворюються додаткові центри коалесценції всередині ГЦ. По-друге, за допомогою оптимізації режимних параметрів збільшиться очисна здатність ВНЕ у ГЦ. До них належать насамперед час знаходження об'єму ВНЕ у робочій порожнині ГЦ, обумовлений величиною прикладених масових сил, її дисперсний склад, тиск і температура на вході тощо. По-третє, здійснюють модифікування поліелектролітом (ПЕ) твердої олеофільної насадки для підвищення рівня дестабілізації ВНЕ в її поверхні. На цій основі автором запропоновано конструктивні рішення ГЦ (рис. 1), у робочих порож-

нинах яких розміщено оригінальні тверді олеофільні насадки [8, 9].

Розробка фізико-хімічної моделі процесу поділу та наступна оптимізація елементів, які його реалізують, здійснювалися з урахуванням того, що швидкість і ефективність коалесценції НЧ на олеофільній поверхні прямого апарата визначаються характером поведінки НЧ поблизу цієї поверхні. При наближенні НЧ до коалесціуючої поверхні між ними утворюється більш тонкий прошарок води.

Відповідно до теорії стійкості дисперсних систем ДЛФО у тонких плоскопаралельних плівках рідини, що розділяють два тіла, виникає «розклиновальний» тиск, який крім гідростатичного тиску в шарі впливає на зближення обмежуючих його тіл [5]. Цей тиск має молекулярну та електростатичну природу. При досягненні критичної товщини плівки, що залежить у першу чергу від швидкості руху НЧ, у результаті теплового руху молекул або інших збурювань сталість плівки порушується, останнє може спричинити коалесценцію (реалізується явище «захоплення» НЧ). Поняття «може» містить можливість пружного розсіювання, коли коалесценції не відбувається.

Вихідне рівняння для побудови математичної моделі в загальному випадку має наступний вигляд:

$$F_i + F_o - F_a - F_m - F_e = 0, \quad (1)$$

де F_i — сила інерції; F_o — сила опору; F_a — масова архімедова сила; F_m — сила молекулярної взаємодії; F_e — сила електростатичної взаємодії.

Аналіз зазначених у виразі (1) сил дозволив визначитися зі швидкісним режимом наближення НЧ до олеофільної поверхні, а отже, швидкістю коалесценції та часом знаходження певного об'єму ВНЕ у ГЦ.

Дестабілізація слабоконцентрованих ВНЕ визначально впливає на реа-

лізацію процесу коалесценції НЧ до поверхні насадки, що суттєво залежить від енергетичного потенціалу залишкового гідратного шару на площі контакту. Особливе значення тут має величина подвійного електричного шару (ПЕШ) на границі розділу фаз. Подвійний електричний шар спричиняє виникнення енергетичного бар'єру (F_c), що заважає зближенню НЧ на відстань, де діють інтенсивні сили молекулярного притягання. Зниження величини ПЕШ можливе при його стисненні шляхом зменшення (або збільшення) кількості іонів у дисперсійному шарі між поверхнями контакту. При цьому зменшується величина енергетичного бар'єру і відповідно час коалесценції. Таким чином, стійкість емульсії визначається властивостями дисперсійного шару. Після досягнення критичної товщини останнього стоншення його припиняється і відбувається або розрив водяної плівки, або система «НЧ–поверхня насадки» повертається до вихідного стану, тобто реалізується «пружне розсіювання», якщо НЧ не має енергії, достатньої для розриву дисперсійного шару (плівки води). Тоді або відбувається контакт поверхонь елементів розглянутої системи і відповідно їхнє злиття (коалесценція), або контакту й коалесценції не відбувається. Останнє характеризується зміною внутрішнього тиску в дисперсійному шарі, оскільки з'являється додатковий «розклинювальний» тиск, обумовлений в основному електричною взаємодією двох поверхонь можливого контакту. При цьому відбувається перерозподіл іонів, дифузійні шари деформуються і з'являється протидія — виникають сили відштовхування між двома поверхнями можливого контакту. Ці електричні сили спричинені електростатичним «розклинювальним» тиском, величину якого можна визначити з роботи [4]:

$$P_{e,t} = 2\varepsilon_0 \varepsilon \chi^2 \varphi_\sigma^{2e} e^{-\chi h}, \quad (2)$$



Рис. 1. Гідроциклон з модифікованою насадкою (загальний вигляд)

де $\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$ — електрична стала, Ф/м; ε — відносна діелектрична стала, Ф/м; h — товщина дисперсійного шару, м; φ_σ — потенціал дифузійної частини ПЕШ, мВ; χ — величина зворотної товщини дифузійної частини ПЕШ, м⁻¹, що характеризує властивості дисперсійного середовища і визначається із залежності $\chi = 3,06z\sqrt{C_0}/\varepsilon$ ($1/\chi$ — товщина дифузійного електричного шару, м; z — заряд іону, Кл; C_0 — середня концентрація іонів у дисперсійному шарі, моль/л).

Із залежності (2) випливає, що $P_{e,t}$ зростає зі зменшенням (або збільшенням) середньої концентрації іонів у дисперсійному шарі. Величина C_0 входить у формулу (1) за допомогою χ двічі: у вигляді множника, а також показника ступеня. Таким чином, зниження $P_{e,t}$ може бути досягнуто або шляхом зменшення кількості іонів у дисперсійному середовищі, або його збільшенням. Виконання умови, за якої середня концентрація іонів у дисперсійному шарі прагне до нуля, можливе тільки в непо-

лярних органічних розчинниках, в яких електролітична дисоціація відсутня. У випадку ж, коли дисперсійним середовищем є полярна рідина (вода), «розклиновальний» тиск присутній завжди й істотно зменшити його можна тільки шляхом збільшення кількості іонів, тобто підвищенням концентрації електроліту в розчині. Виконання цієї умови можливе завдяки модифікуванню коалесціуючої поверхні ПЕ, який насичує розчин іонами.

Супутні коалесценції ефекти знижують можливу ефективність дестабілізації ВНЕ. Йдеться про гідродинамічний механізм явища, супутнього коалесценції та впливу на НЧ процесів, які відбуваються в міжфазовому граничному шарі, оскільки у всій його області спостерігаються пульсації швидкості рідини. При цьому здійснюється турбулізація потоку ВНЕ, коли мимовільно утворюються численні як нелінійні, так і лінійні хвилі різних розмірів за наявності зовнішніх, випадкових сил, що збурюють середовище, і/або за їхньої відсутності. Миттєві параметри потоку (швидкість, тиск, температура) при цьому хаотично коливаються навколо середніх розмірів. Подібний вплив середовища на НЧ сприяє стабілізації ВНЕ. Цього можна уникнути також при модифікуванні коалесціуючої поверхні поліелектролітом, що являє собою водорозчинну високомолекулярну поверхнево-активну речовину. До поліелектролітів належать полімери, в молекулі яких є групи з кислотними чи лужними властивостями: $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_2\text{OH}$, $-\text{PO}(\text{OH})_2$, $=\text{NH}$, $-\text{NR}_2$, $-\text{NR}_3\text{OH}$, $-\text{HR}_2\text{OH}$ та ін. При дисоціації ПЕ утворюються високомолекулярні полівалентні та прості низьковалентні іони. Під їхнім впливом відбувається згладжування (загасання) пульсацій швидкостей дисперсійного середовища. Впровадження в структуру води фрагментів молекул ПЕ, що містять

значний вуглеводневий радикал, призводить до ослаблення ефекту структурування води та «розпушення» її поверхневого шару, а також зниження поверхневого натягу на границі розділу фаз. Зменшення зчеплення між молекулами води гальмує турбулізацію потоку, а різниця в концентрації фрагментів ПЕ, що захоплюються частиною молекул води під час руху, приводить до їхнього дифундування в напрямку, протилежному руху іншої частини рідини. При переміщенні цих двох потоків рідини назустріч один одному проявляється тертя і хвилювання швидко загасає. Таким чином збільшується ймовірність контакту НЧ із коалесціуючою поверхнею за рахунок явища «перехоплення». Проведене експериментальне дослідження підтвердило коректність розробленої моделі та відповідно ефективність пропонованих рішень. Експеримент проводили на легкому сорті НП — дизельному паливі марки 3-0,20(-25) за ДСТУ 38-68-99. Концентрація вихідної ВНЕ під час випробувань складала 100 мг/дм^3 . Схема стенда для проведення експериментальних досліджень подана на рис. 2.

Вода з ємності 12 і нафтопродукт з дозувального бачка 11 у результаті розрідження, створюваного насосом 10, надходили по трубопроводу в робочу порожнину насоса 10, в якій відбувалися дроблення нафтопродукту та емульгування його з водою. Умови дослідження контролювали за допомогою манометра 4. Підготовлена таким чином ВНЕ закачувалася насосом 10 через патрубок подання ВНЕ на очищення 2 у робочу порожнину ГЦ 3, в якій відбувалася її обробка шляхом накладення масових сил і коалесценції на модифікованій насадці 5. Після цього очищену воду через патрубок 8 направляли в ємність ВНЕ 12, а відокремлений обводнений НП за допомогою нафтозахоплюючого пристрою 6 та патрубка відведен-

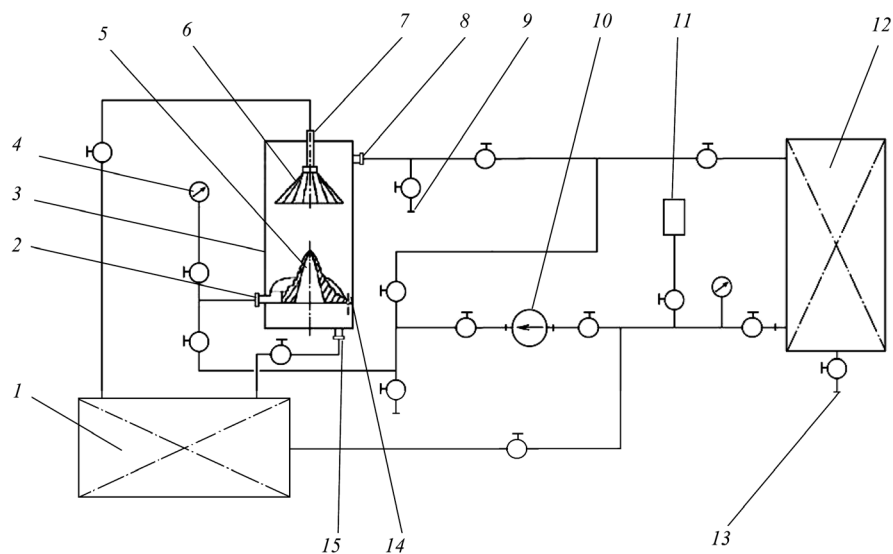


Рис. 2. Схема стенда для випробувань

ня НП 7 — у зливальну ємність 1. У неї ж через отвір 14 та патрубок для видалення шламу 15 відводиться шлам, який накопичувався у периферійній частині робочої порожнини ГЦ 3. Під час експерименту контролювалися тиск на вході та виході з насоса 10, витрата ВНЕ і нафтопродукту, концентрація його на вході та виході з ГЦ 3, температура ВНЕ, а також її дисперсний склад методом мікроскопічного дисперсного аналізу. Витрата ВНЕ дорівнювала 100 л/год і підтримувалася постійною шляхом регулювання напруги на керуючій обмотці електродвигуна насоса.

Значення 100 л/год було обрано за величиною оптимальної швидкості проходження ВНЕ в реальних виробничих умовах. Випробування здійснювалися у звичайному інтервалі температур води 278...298 К. Як модифікуючий насадку матеріал використовували ПЕ ВПК-402 [7]. Через кожні 10 хв роботи через пробовідбірники 9, 13 відбиралися проби на вході та виході ГЦ для здійснення аналізів на вміст нафтопродукту й визначення його дисперсного складу

у ВНЕ. Результати експериментів дослідження подано в табл. 1 і 2.

За результатами експериментів було визначено середні значення концентрації ВНЕ після очищення в ГЦ із різним наповненням (див. табл. 1). Порівняльний аналіз цих даних свідчить про те, що наявність олеофільної вставки в ГЦ збільшує ефективність очищення ВНЕ, а модифікування її ПЕ також покращує цей процес. Олеофільна вставка, яка має склад, подібний до складу НП, містить метиленові й метильні радикали та сприяє коалесценції НП на своїй поверхні. Модифікування цієї вставки ПЕ насичує міжфазовий граничний шар іонами, завдяки чому зменшується відстань між НЧ і коалесціуючою поверхнею та знижується величина «розклинювального» тиску. Це призводить до збільшення ймовірності коалесценції та обмеження вторинного емульгування НЧ. Середня концентрація НП в очищеній воді відповідно складала 41, 36, 26 мг/дм³, коефіцієнт розділення 0,59; 0,64; 0,74.

Результати, наведені в табл. 2, свідчать про процеси, що регулюють коалес-

Таблиця 1. Залежність ступеня очищення водо-нафтових емульсій від дії поліелектроліту

Номер проби	Концентрація ВНЕ					
	ГЦ		ГЦ зі вставкою		ГЦ із модифікованою вставкою	
	$C_{\text{очищення}}$	$C_{\text{видалення}}$	$C_{\text{очищення}}$	$C_{\text{видалення}}$	$C_{\text{очищення}}$	$C_{\text{видалення}}$
1	42	232	37	247	25	275
2	39	230	37	250	27	277
3	39	235	34	250	28	277
4	40	228	39	244	23	274
5	44	235	35	245	26	270
6	42	232	35	250	24	275
7	38	234	34	245	27	278
8	42	232	39	247	25	279

Примітка: $C_{\text{очищення}}$, $C_{\text{видалення}}$ — концентрація НП в очищеній воді та видаленому (обводненому) НП.

Таблиця 2. Відносний розподіл нафтових частин у водо-нафтових емульсіях за їхніми діаметрами в залежності від типу конструктивного рішення гідроциклону

Номер проби	$d_{\text{ср}}$, мкм	r_i		
		ГЦ	ГЦ зі вставкою	ГЦ із модифікованою вставкою
1	2,5	70	90	—
2	5,0	30	15	70
3	10,0	15	5	30
4	15,0	10	2	15
5	20,0	5	0	10
6	30,0	5	0	5
7	40,0	2	0	5
8	50,0	2	0	5

Примітка: $d_{\text{ср}}$ — середній діаметр НЧ; r_i — частота потрапляння НЧ відповідного діаметра у досліджувану пробу.

ценцію НЧ у ГЦ з різним наповненням. Збільшення розміру частинок НП після проходження крізь ГЦ із модифікованою вставкою спричинено також наявністю адсорбованих молекул ПЕ на коалесцюючій поверхні, які сприяють дитурбулізації збуреного потоку ВНЕ поперечними хвилями, що генеруються під час розриву плівки води при коалесценції НЧ. Крім того, фрагменти молекул ПЕ безпосередньо впливають на зміну структури приповерхневого шару води, перетворюючи його в більш «пухкий» та приймаючи частину водневих зв'язків молекул води на себе. Тому розрив водної плівки,

який передує коалесценції НЧ, трансформується в розтікання, що ослаблює дію ударної хвилі «розклинювального» тиску, який спричиняє дроблення НЧ, що готова коалесцювати.

ВИСНОВКИ

Основою дестабілізації водонафтових емульсій є створення умов, необхідних для реалізації процесу коалесценції нафтопродуктів на поверхні модифікованої вставки, шляхом прищеплення до неї поліелектроліту з метою руйнування гідратаційного шару навколо нафтових частинок для переведення їхнього гідро-

динамічного згущення у контактну коалесценцію. Це дозволяє знизити значну кількість супутньої води при видаленні нафтопродуктів з водонафтових емульсій. Модифікування насадки гідроциклона катіонним поліелектролітом ВПК-402 дозволило дестабілізувати водонафтові емульсії, покращити водочищення та підвищити ефективність роботи силових роздільників.

роциклона катіонним поліелектролітом ВПК-402 дозволило дестабілізувати водонафтові емульсії, покращити водочищення та підвищити ефективність роботи силових роздільників.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- [1] Водний кодекс України [Текст] : [постанова Верховної Ради України від 6 червня 1995 року № 214/95-ВР] // Відомості Верховної Ради (ВВР). — 1995. — № 24. — Ст. 189.
- [2] Высокоэффективные и технологичные гидроциклонные аппараты [Текст] / А. И. Пронин, Н. А. Кудрявцев, А. А. Иванов [и др.] // Водоснабжение и санитарная техника. — 1996. — № 10. — С. 27–30.
- [3] Закон Украины «Об охране окружающей среды» № 1264-ХІІ [Текст] : [принят 25.06.1991] // Ведомости Верховной Рады (ВВР). — 1991. — № 41. — Ст. 546.
- [4] **Иванов, И. Б.** Коллоиды [Текст] / И. Б. Иванов, Д. Н. Платиқанов. — София : Наука и искусство, 1970. — 152 с.
- [5] **Кулалаева, Н. В.** Исследование физико-химических закономерностей очистки технологических нефтесодержащих вод [Текст] / Н. В. Кулалаева // Химия и технология воды. — 2006. — Т. 28, № 4. — С. 380–393.
- [6] **Мионов, О. Г.** Потоки нефтяных углеводородов через морские организмы [Текст] / О. Г. Мионов // Морской экологический журнал. — 2006. — Т. V, № 2. — С. 5–14.
- [7] Особенности глубокой очистки нефтесодержащих вод [Текст] / Н. В. Кулалаева, А. Н. Чеботарев, В. А. Михайлюк [и др.] // Вестник Одесского Национального университета. — Т. 11, вып. 1–2. Химия. — 2006. — С. 121–129.
- [8] **Пат. 88185 Україна МПК В04 С 5/00 (2009).** Багатоступінчастий різношвидкісний гідроциклон [Текст] / Кулалаєва Н. В., Мармазинський О. А., Михайлюк В. О. — № 88185 ; заявл. 13.08.07 ; опубл. 25.09.09, Бюл. № 18.
- [9] **Пат. 77524 Україна МПК В 04 С 5/12 (2006.1).** Спосіб відділення нафтопродуктів з водонафтових сумішей та пристрій для його реалізації [Текст] / Кулалаєва Н. В. — № 77524 ; заявл. 23.11.04 ; опубл. 15.12.06, Бюл. № 12.