

ЭКОЛОГИЯ И ОХРАНА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

УДК 629.54

А. А. Кучинская,

аспирант,
ФГБОУ ВПО «Государственный морской
университет им. адм. Ф. Ф. Ушакова»;

И. Г. Берёза,

д-р техн. наук, профессор,
ФГБОУ ВПО «Государственный морской
университет им. адм. Ф. Ф. Ушакова»

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ СОРБЦИОННОЙ ОЧИСТКИ СУДОВЫХ НЕФТЕСОДЕРЖАЩИХ ВОД

DEVELOPMENT OF TECHNOLOGY SORPTION CLEANING SHIP OILY WATER

Исследована возможность использования природных сорбционных материалов для второй стадии обработки судовых нефтесодержащих вод.

The possibility of using natural sorption materials as the second stage of ship oily water processing.

Ключевые слова: охрана морской среды, судовые нефтесодержащие воды, адсорбция.

Key words: protection of the marine environment, ship oily water, adsorption.

ОЧИСТКА нефтесодержащих вод (НСВ) на морском транспорте считается одной из приоритетных экологических задач, поскольку нефть и нефтепродукты являются наиболее распространенными антропогенными загрязнителями, негативно влияющими на состояние морских экосистем.

К судовым НСВ относят в том числе льяльные (трюмные) воды машинно-котельных отделений судов. Как известно, в состав льяльных вод входят полидисперсные эмульсии, содержащие частицы нефтепродуктов различных размеров, частицы различных масел, моющие препараты, химикаты и пр. В практике морских перевозок широкое распространение получили моющие вещества, созданные на основе поверхностно-активных веществ (ПАВ). Наличие ПАВ в растворе льяльных вод способствует образованию стабилизированных нефтеводных эмульсий, которые очень трудно разрушить в бортовой системе очистки НСВ.

В соответствии с требованиями Конвенции МАРПОЛ 73/78 и резолюцией МЕРС.107(49), вступившей в силу 1 января 2005 г., в международных водах разрешается сбрасывать за борт очищенные льяльные воды с концентрацией нефтепродуктов не более 15 млн. Достижение таких показателей загрязнений в очищенной воде (с учетом концентрации нефтепродуктов в исходной воде ~ 1000–2000 млн) возможно лишь при многоступенчатой очистке льяльных вод [1].

В настоящее время суда мирового флота, как правило, оснащены двухступенчатыми очистными установками льяльных вод:

- на первой ступени — сепараторами гравитационного или флотационного типа;
- на второй ступени — фильтрами различных конструкций (с коалесцирующими элементами, адсорбционной загрузкой и др.).

Как известно из практики очистки НСВ, адсорбция является практически единственным методом, позволяющим очищать НСВ от нефтепродуктов, имеющих различную дисперсность в воде, независимо от химической устойчивости загрязнений до минимальных остаточных концентраций.

В настоящее время в судовом очистном оборудовании в качестве фильтрующих материалов на второй стадии обработки используют в основном активированный уголь различных марок.

Процесс изготовления активированных углей сложен и длителен, требует значительных затрат энергии, поэтому стоимость данных материалов достаточно высока, как в России, так и за рубежом. Данные обстоятельства приводят к поиску новых более дешевых сорбентов.

Цель данной работы — разработка технологии очистки судовых льяльных вод от нефтепродуктов с использованием природных сорбирующих материалов. В работе исследованы следующие сорбенты: минералы шунгит и монтмориллонит, а также дробленый керамзит.

Оценка возможности применения адсорбционной технологии для осуществления конкретного промышленного процесса требует сведений как об адсорбционных равновесиях в заданной системе «адсорбент–раствор», так и о кинетике адсорбции компонентов раствора в конкретных гидродинамических условиях проведения процесса.

Экспериментальные исследования по определению адсорбционных характеристик материалов (монтмориллонита, шунгита, керамзита) проводились на льяльной воде, прошедшей первую стадию обработки с исходной концентрацией нефтепродуктов — 15–75 мг/дм³ в статическом режиме процесса. Величина равновесной адсорбции рассчитывалась по формуле

$$A_p = \frac{(C_0 - C_p) \cdot V}{m}, \quad (1)$$

где A_p — адсорбция, мг/г;

C_0, C_p — исходная и равновесная концентрации нефтепродуктов в растворе соответственно, мг/дм³;

V — объем исследуемого раствора, дм³;

m — масса образца сорбента, г.

Полученные результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1

Экспериментальные данные статической сорбции

Адсорбент: монтмориллонит							
C_0 , мг/л	18,7	22,6	24,4	25,3	35,2	60,2	72,0
$C_{рп}$, мг/л	1,3	2,0	2,4	2,8	5,2	14,5	20,0
A_p , мг/г	3,9	4,6	5,0	5,3	6,7	10,2	11,6
\mathcal{E}_p , %	93,1	92,1	90,2	88,0	85,0	83,0	72,2
Адсорбент: шунгит							
C_0 , мг/л	18,7	22,6	24,4	25,3	35,2	60,2	72,0
$C_{рп}$, мг/л	4,4	5,7	6,4	7,0	11,4	22,1	28,2
A_p , мг/г	4,2	4,5	5,7	5,9	6,9	8,6	9,3
\mathcal{E}_p , %	76,5	74,7	73,8	72,4	67,5	63,3	60,8
Адсорбент: керамзит							
C_0 , мг/л	18,7	22,6	24,4	25,3	35,2	60,2	72,0
$C_{рп}$, мг/л	13,2	16,2	18,0	19,5	27,5	48,0	59,0
A_p , мг/г	3,2	3,3	3,4	3,5	3,7	4,2	4,4
\mathcal{E}_p , %	29,5	27,9	26,3	25,9	22,0	20,3	18,0

Анализ полученного экспериментального материала свидетельствует о том, что все исследуемые материалы по отношению к нефтепродуктам обладают позитивной адсорбционной активностью. Однако если эффективность извлечения нефтепродуктов монтмориллонитом составляет 72–93 %, шунгитом — 61–71 %, то эффективность сорбции в случае использования керамзита не превышает 30 %.

На основании полученных результатов были построены изотермы адсорбции нефтепродуктов из раствора льяльных вод (рис. 1).

Из анализа изотерм адсорбции следует, что степень извлечения нефтепродуктов, определенная в равновесных условиях при сорбции из постоянного объема раствора с фиксированными значениями концентрации и отношения массы адсорбента к массе раствора, увеличивается в ряду — керамзит < шунгит < монтмориллонит. Так, для исходной концентрации (C_0) 72 мг/дм³ величины удельной адсорбции (A_p) составили: для монтмориллонита — 11,6 мг/г, для шунгита — 9,3 мг/г, для керамзита — 4,4 мг/г. Поскольку степень извлечения нефтепродуктов керамзитом была незначительной, посчитали целесообразным для дальнейших исследований использовать природные минералы — монтмориллонит и шунгит.

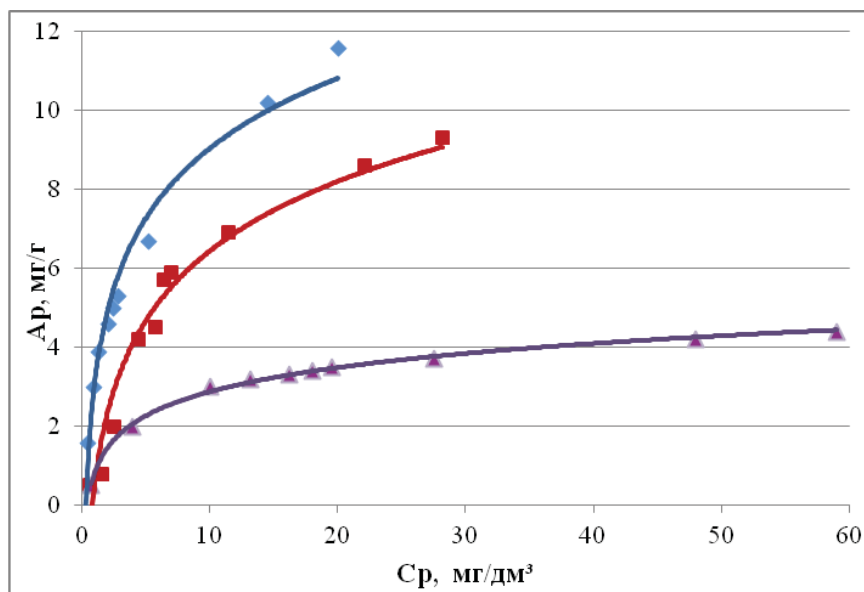


Рис. 1. Изотермы адсорбции нефтепродуктов из льяльных вод:
◇ — монтмориллонит; □ — шунгит; Δ — керамзит

Как следует из теории диффузионного массопереноса, скорость процесса адсорбции определяется скоростью переноса молекулы вещества из раствора к внешней поверхности зерна адсорбента (внешнедиффузионная кинетика) и скоростью миграции этих молекул от внешней поверхности вглубь зерна адсорбента (внутридиффузионная кинетика). При разработке адсорбционной технологии очистки воды представляется важным выявить характер массопереноса в конкретных условиях технологического процесса и определить граничные условия, при которых наступает переход от контролирующего скорость адсорбции внешнего массопереноса к контролирующему внутреннему массопереносу.

Исследование кинетики адсорбции нефтяных веществ вышеупомянутыми материалами проводилось в области малых концентраций (область линейной изотермы) на модельном растворе с концентрацией нефтепродуктов 3 мг/дм³ из ограниченного объема при постоянном перемешивании.

Величина адсорбции рассчитывалась по формуле

$$A_{\tau} = \frac{(C_{\tau} - C_p) \cdot V_p}{m}, \quad (2)$$

где A_{τ} — адсорбция ко времени контакта τ , мг/г; C_{τ} ,
 C_p — текущая и равновесная концентрации нефтепродуктов в растворе соответственно, мг/дм³;
 V — объем исследуемого раствора, дм³;
 m — масса сорбента, г.

Для определения стадии, лимитирующей скорость массопереноса при адсорбции, использовался метод А. М. Когановского [2], позволяющий также находить значение коэффициента внешнего массопереноса. Решение системы уравнений, описывающих внешнедиффузионную кинетику поглощения растворенных веществ, изотерма адсорбции которых имеет слабовыпуклую форму (область малых концентраций загрязнений), позволяет получить уравнение, связывающее относительное приближение адсорбции к равновесию $\gamma = A_\tau / A_p$ и безразмерную величину T , пропорциональную времени протекания процесса τ :

$$T = J \cdot \beta_{\text{н}} \cdot \tau, \quad (3)$$

$$J = \frac{V_p}{V_p + K}, \quad (4)$$

где $\beta_{\text{н}}$ — коэффициент внешнего массопереноса, с^{-1} ;
 K — коэффициент Генри на линейном участке изотермы.

Для определения величины T для области малых концентраций при адсорбции из ограниченного объема использовалось уравнение

$$\gamma = 1 - e^{-T}. \quad (5)$$

Кинетические зависимости системы нефтеводяного раствора-адсорбента представлены на рис. 2 (экспериментальные данные) и на рис. 3 (расчетные данные).

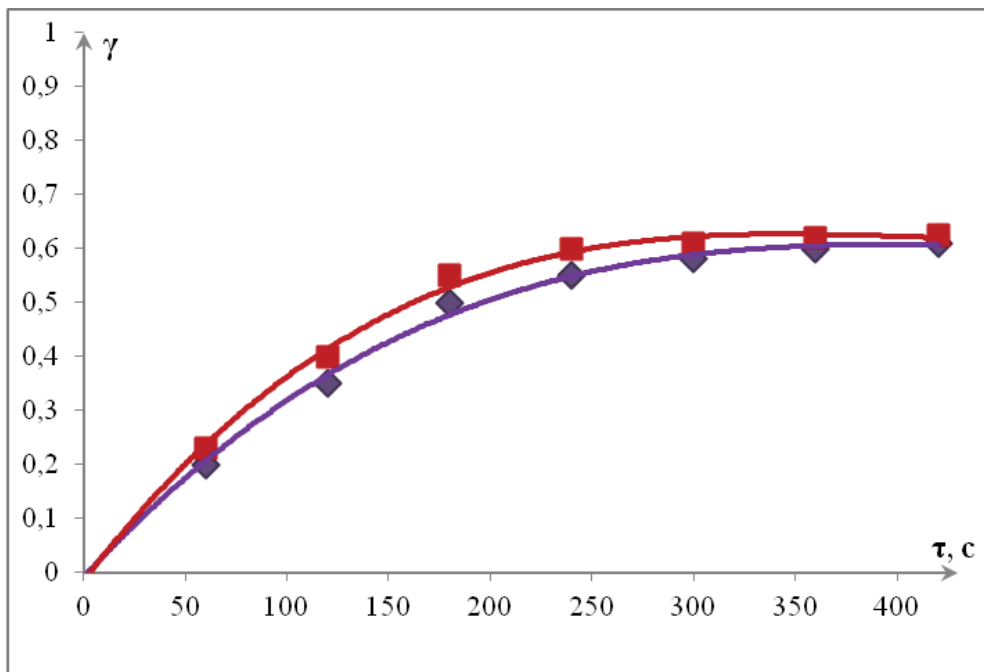


Рис. 2. Кинетические зависимости адсорбции нефтепродуктов (эксперимент):

□ — монтмориллонит; ◇ — шунгит

Как следует из анализа кинетических кривых (рис. 2, 3), начальный участок кинетических графиков прямолинеен первые 180 с. Это свидетельствует о том, что процесс сорбции нефтепродуктов из раствора в этот промежуток времени контролируется внешним массопереносом. Отклонение от прямолинейной зависимости показывает, что со временем на скорость процесса адсорбции все большее влияние оказывает внутридиффузионный массоперенос. Также следует отметить, что первые 180 с степень приближения к равновесию γ при адсорбции монтмориллонитом составила величину 0,55, а при адсорбции шунгитом — 0,5. Следовательно, до этих значений γ адсорбция

дисперсных частиц нефтепродуктов внутри зерна протекает настолько быстро, что не оказывает заметного влияния на общую скорость массопереноса.

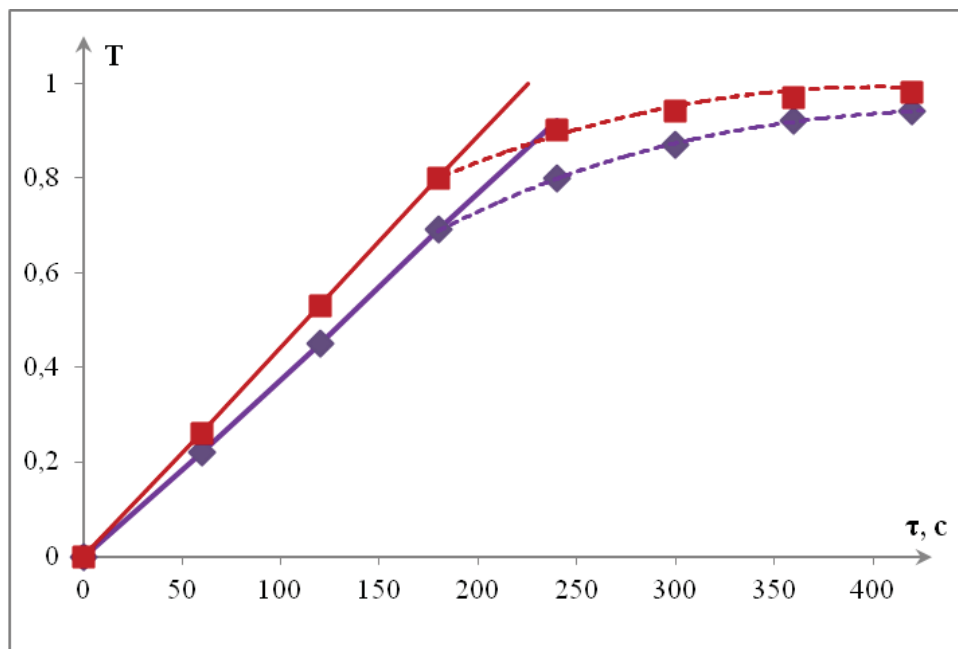


Рис. 3. Кинетические зависимости адсорбции нефтепродуктов (расчет):
□ — монтмориллонит; ◇ — шунгит

Используя линейный участок графика $T = f(\tau)$ (рис. 3), были установлены коэффициенты внешнего массопереноса $\beta_{\text{н}}$: для монтмориллонита — $1,01 \text{ с}^{-1}$, для шунгита — $0,98 \text{ с}^{-1}$.

На основании полученных экспериментальных данных по равновесным характеристикам процесса, кинетике адсорбции нефтепродуктов из льяльных вод, а также с использованием фундаментального уравнения диффузионного массопереноса для исследуемых материалов были рассчитаны динамические характеристики процесса (длина неподвижного слоя, время защитного действия, скорость потока и др.) [3].

На основании комплекса экспериментальных исследований доочистки льяльных вод от нефтепродуктов сделан вывод о том, что все примененные сорбенты обладают позитивной адсорбционной активностью. Для практической реализации процесса сорбционной очистки льяльных вод рекомендованы природные материалы — монтмориллонит и шунгит.

Подтверждением целесообразности использования технологии адсорбции для глубокой очистки судовых льяльных вод служит и тот факт, что адсорбция является практически единственным методом, позволяющим извлекать нефтепродукты из стойких мелкодисперсных нефтеводяных эмульсий до минимальных остаточных концентраций. Данная технология обеспечивает требование резолюции МЕРС.107(49): «помимо проверки качества удаления из льяльной воды нефтепродуктов сепараторы (фильтры), предназначенные для очистки, должны тестироваться на стойких эмульсиях (с включением тонкодисперсных частиц и химикатов на основе ПАВ)» [1].

Список литературы

1. Резолюция МЕРС.107(49). Пересмотренные руководство и технические требования по оборудованию для предотвращения загрязнения из льял машинных помещений судов. — СПб.: ЦНИИМФ, 2004.

2. Когановский А. М. Адсорбция органических веществ из воды / А. М. Когановский, Н. А. Клименко. — СПб.: Химия, 1990.

3. Фролов В. А. Процессы и аппараты химической технологии / В. А. Фролов. — СПб.: Химиздат, 2003.

4. Михрин Л. М. Предотвращение загрязнения морской среды с судов и морских сооружений / Л. М. Михрин. — СПб.: ИПК «Бионт», 2005.

УДК 502:627.81+627.81:519.6

Н. В. Растрьгин,
канд. техн. наук, доцент;
ГУМРФ имени адмирала С. О. Макарова;

А. Ю. Романова,
аспирант,
ГУМРФ имени адмирала С. О. Макарова

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВОДОХРАНИЛИЩ В СИСТЕМЕ УПРАВЛЕНИЯ ВОДНЫМИ РЕСУРСАМИ

MODELING OF RESERVOIRS IN THE WATER RESOURCES CONTROL SYSTEM

В статье представлена классификация водохранилищ по основным признакам, определяющим их негативные воздействия на окружающую среду. Для компенсации названных воздействий положительными эффектами сформулирована основная задача управления водными ресурсами водохранилищ. Дана краткая характеристика основных моделей ВХС. Определены основные проблемы моделирования водохранилищ.

The classification of reservoirs by the main signs determining their negative influences on the environment is presented in the article. The basic problem of reservoirs water management is formulated for compensation of negative influences by positive effects. Short description of basic models of the aquicultural systems is given. Major problems of modeling of reservoirs are defined.

Ключевые слова: водохранилища, классификация водохранилищ, воздействие на окружающую среду, управление водными ресурсами, математическое моделирование ВХС, задачи и цели моделирования.

Key words: reservoirs, reservoirs classification, the impact on the environment, water management, mathematical modeling of the aquicultural systems, problems and objectives of mathematic modeling.

О ДНИМ из возможных решений проблемы дефицита пресной воды на Земле является регулирование речного стока, перераспределение его во времени, позволяющее наиболее эффективно и рационально использовать имеющиеся водные ресурсы. Наиболее распространенным способом регулирования речного стока является создание водохранилищ [1, с. 3–6].

Эти водные объекты разнообразны по генезису, форме и размерам, целевому назначению и использованию, характеру регулирования и многим другим показателям. Существует множество различных их классификаций по характерным признакам. С нашей точки зрения, целесообразно выделить те из них, которые смогут отразить основную проблематику создания и использования водохранилищ (табл. 1) [2, с. 202–203; 3, с. 20–21].