

На правах рукописи

Тихомиров Сергей Георгиевич

**ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ
ФИЛЬТРУЮЩЕГО ОБОРУДОВАНИЯ
ДЛЯ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ ЗАГРЯЗНЕНИЯ
МОРЯ С СУДОВ**

25.00.36 – «Геоэкология»

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Санкт-Петербург
2006

Работа выполнена в Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет» на кафедре «Гидротехническое строительство»

Научный руководитель – доктор технических наук, профессор
Альхименко Александр Иванович

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор
Решняк Валерий Иванович;

кандидат химических наук, доцент
Чечевичкин Виктор Николаевич

Ведущая организация:

Дальневосточный научно-исследовательский
институт морского флота (ДНИИМФ)

Защита состоится «13» февраля 2007 г. в 16 часов на заседании диссертационного совета Д 212.229.17 при ГОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет» по адресу: 195251, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 29, Гидрокорпус 2, ауд. 411.

С диссертацией можно ознакомиться в Фундаментальной библиотеке ГОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет».

Отзывы на автореферат присылать по адресу: 195251, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 29, ученому секретарю совета Д 212.229.17. Тел (812) 534-17-36, факс (812) 535-25-09.

Автореферат разослан «28» декабря 2006 г.

Ученый секретарь диссертационного совета

Орлов В. Т.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Экологическая обстановка в мире продолжает ухудшаться. Загрязнение атмосферного воздуха и водной среды увеличивается. В числе основных видов загрязнения водных ресурсов Земли находятся нефть и нефтепродукты (НП).

Углеводороды, составляющие основу не только сырой нефти, но и добываемого газа, газоконденсата, являются наиболее массовыми и токсичными загрязняющими веществами, существенным образом влияющими на устойчивость морских гидросистем.

Опыт природопользования во всем мире показывает, что уменьшить экологический ущерб окружающей среде можно путем создания локальных очистных комплексов с учетом современных достижений науки и техники.

В настоящее время вступили в силу новые требования Международной конвенции по предотвращению загрязнения моря с судов (МАРПОЛ 73/78), оговоренные Резолюцией ИМО МЕРС 107 (49), принятой международным сообществом 18.07.2003 года. Они ужесточают проведение типовых испытаний фильтрующего оборудования (ФО) для предотвращения загрязнения моря с судов, т. к. обязывают производителей испытывать ФО на эмульгированной нефтеводной смеси, чего раньше не было.

Выбор ФО в настоящее время весьма ограничен, т. к. в большинстве своем оно представляет собой устройства отстойно-коалесцентного типа, не предназначенные для очистки воды от эмульгированных НП. Эффективных схем реализации технологии очистки льяльных вод машинных отделений судов с точки зрения цены, качества, надежности и простоты обслуживания до сих пор нет. Поэтому исследование и разработка современного ФО для предотвращения загрязнения моря с судов остается задачей весьма актуальной.

При разработке современного ФО важным является поиск новых эффективных и дешевых материалов, способных к регенерации при загрязнении, т. к. ресурс существующих не превышает 100 часов. В качестве таких материалов для коалесцентных фильтроэлементов-деэмульгаторов экономически целесообразно использовать зернистые загрузки, на основе доступных гидрофобных полимеров, выпускаемых отечественной промышленностью. Экспериментальное определение и расчет оптимальных режимов фильтрации нефтеводных смесей (НВС) через такие зернистые материалы позволяет прогнозировать их ресурс.

Целью работы является определение физических особенностей процесса фильтрации и разделения при этом коалесценцией капельных нефтепродуктов на зернистых полимерных материалах, выпускаемых отечественной промышленностью, анализ его эффективности и разработка мобильного комплекса для локального сбора и очистки судовых сточных нефтесодержащих вод.

Для решения поставленной цели сформулированы задачи исследования:

1. Исследовать эффективность разделения НВС при фильтрации их через зернистые загрузки на основе гранул круглой формы из доступных полимерных материалов, выпускаемых отечественной промышленностью.

2. Экспериментально определить режимные характеристики полномасштабных моделей регенеративных фильтроэлементов-деэмульгаторов на основе зернистой загрузки из полимерных материалов для отечественных судовых нефтеводных сепараторов типа СКМ.

3. На основе анализа результатов промышленной проверки опытных данных предложить новый зернистый материал для разделения судовых НВС, имеющий ресурс не менее 5 лет.

4. Разработать технологию модернизации судового фильтрующего оборудования типа СКМ для портового мобильного локального комплекса очистки льяльных вод морских судов.

Научная новизна работы. На основе физического моделирования процессов, происходящих в коалесцентной ступени очистки воды, расширены представления о механизме явления коалесценции капельных НП при их фильтрации через зернистые слои некоторых полимерных материалов. Установлено, что явление коалесценции капельных нефтепродуктов имеет место не в объеме потока очищаемой воды, а на поверхности гранул зернистой загрузки. Кризис этого явления (вторичное эмульгирование) наступает при достижении предельного перепада давления на деэмульгаторе из-за деформации капель исходной эмульсии при их продавливании через пористую структуру зернистого слоя.

Практическая ценность работы. Получены эмпирические зависимости эффективности коалесцентной фильтрации капельных НП в зернистых полимерных материалах, определяющие режимные характеристики регенеративных деэмульгаторов. Оптимальным зернистым материалом для очистки льяльных вод являются стандартные гранулы сополимера стирола с 8% содержанием дивинилбензола (ДВБ) в сравнении с гранулами естественного полипропилена. Этот материал обладает гидрофобно-олеофильными свойствами, стоек к воде и углеводородам, имеет ресурс более пяти лет.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на международных и региональных научных конференциях: Межвуз. науч. техн. конф. «Морское образование на Дальнем Востоке (Современное состояние и перспективы развития)». – Владивосток: ДВГМА, 1996 г.; Междунар. науч. конф. «FEBRAT–01 и 05». Проблемы транспорта Дальнего Востока. – Владивосток: Мор. гос. ун-т., 2001–2005 г.г.; Первый междунар. инвестиц. конгр. «Новейшие технологии в системе интеграционных процессов стран АТР». – Владивосток: ДВО РАН, 2000 г.; Междунар. науч. чтения «Приморские зори – 2003», ДВО МАНЭБ. – Владивосток: ДВГТУ, 2003 г.

Основные результаты и положения, выносимые на защиту

Личный вклад автора. В диссертации изложены результаты исследований, выполненных самим автором:

1. На основании экспериментальных исследований режимных характеристик коалесцентных зернистых деэмульгаторов предложен новый гидрофобно-олеофильный материал для разделения эмульгированных НВС – стандартные гранулы сополимера стирола с 8%-ым содержанием дивинилбензола.

2. Предложена методика исследования и получены результаты эффективности разделения нефтеводных эмульгированных смесей на основе мазутов при

их коалесцентной фильтрации через некоторые зернистые полимерные материалы, обладающие стойкостью к воде и нефтепродуктам.

3. Разработана и внедрена технологии модернизации ФО типа СКМ производительностью до 4 м³/ч для портового комплекса очистки судовых сточных нефтесодержащих вод.

Публикации. Список публикаций по материалам диссертации включает семь работ (материалы международных и региональных научных конференций), из них один патент РФ.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы и десяти приложений. Основное содержание работы изложено на 169 страницах машинописного текста и включает 64 рисунка и 6 таблиц. Список литературы содержит 130 наименований. Приложения содержат краткое описание программного обеспечения, таблицы экспериментальных данных и копии документов, подтверждающих результаты промышленного внедрения выполненных разработок.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение содержит обоснование актуальности проблемы очистки льяльных вод, поиска эффективных решений и материалов для этих целей, а также обоснование необходимости разработки современного мобильного комплекса для локальной очистки судовых сточных нефтесодержащих вод.

В главе 1 «Анализ технологий и технических средств очистки сточных нефтесодержащих вод» представлена классификация источников загрязнения водной среды нефтепродуктами с морских судов и выполнен анализ научно-технической информации по исследованиям методов и разработке технических средств очистки судовых сточных нефтесодержащих вод. Описаны особенности состава и свойств судовых льяльных вод, а также отражена целесообразность развития и перспективность динамических методов их очистки. На основе анализа технической эксплуатации современного ФО установлены его недостатки и сформулированы задачи исследования.

Загрязнения окружающей среды нефтеостатками на морском транспорте (рис.1) вызваны использованием НП в виде жидкого органического топлива и смазочных материалов для судовых энергетических установок (СЭУ), а также воды в качестве рабочего вещества (теплоносителя). Технология использования на судах воды и топлива не исключает их смешивания и образования сточных нефтесодержащих водных растворов.

При эксплуатации судна в результате утечек из трубопроводов и механизмов в нижнюю часть корпуса судна (ляля), где расположено машинное отделение (МО), могут непрерывно поступать вода и НП (топливо и смазочные масла). Накапливаясь в льяльных колодцах МО, НП отстаиваются, однако периодически откачиваются в сборную цистерну при помощи осушительных центробежных насосов, создающих неизбежно нефтеводные эмульсии различной консистенции.



Рис. 1. Источники загрязнения окружающей среды на водном транспорте

Очистка сточных вод на судах, в том числе и льяльных, в настоящее время в некоторой степени решена, т. к. существует специальное очистное оборудование для этих целей. Однако, основные загрязнения окружающей среды, как и от диспергированных в воде НП, остаются весьма значительными. Нет, например, на морских судах технических средств очистки нефтесодержащих вод шламовых цистерн топливных и масляных сепараторов. Поэтому поиск новых материалов и разработка технических средств разделения нефтеводных эмульгированных смесей, которые можно очищать после загрязнения (регенерировать), является задачей весьма актуальной.

Считается, что судовые НВС не содержат капель НП диаметром 250 мкм и более, т. к. начиная с диаметра 200 мкм, капли его сравнительно быстро всплывают, образуя на поверхности воды пленку. Однако тенденция использования

на морском флоте более дешевых сортов мазута плотностью до $0,98 \text{ г/см}^3$, привела к появлению с 1998 г. исключительно фильтрующего оборудования, т. е. комбинации нефтеводных сепараторов и фильтров, обеспечивающих очистку НВС в сбросе до 15 млн^{-1} .

В основе современной теории устойчивости и коагуляции эмульгированных частиц НП, учитывающей силы молекулярного притяжения, лежат представления, разработанные Б. В. Дерягиным и Л. Д. Ландау, нашедшие свое развитие в работах С. С. Духина, В. Г. Левича, Штауффа, И. Ф. Ефремова, О. Т. Ульярева, И. С. Лаврова и целого ряда других ученых.

В общем случае льяльные воды по своему составу и физико-химическим свойствам представляют собой сложные трудноразделимые гетерогенные системы, свойства которых до сих пор в полной мере не изучены.

В технике очистки судовых нефтесодержащих вод в настоящее время находят применение методы коалесценции, отстоя и последующей фильтрации НВС, в основе которых лежат безреагентные процессы разделения нефтеводных смесей. Для морских условий они экономически целесообразны по сравнению с другими известными методами, т.к. не изменяют свойства нефтеостатков СЭУ, что дает возможность использовать их вторично в качестве жидкого топлива в топках судовых паровых котлов.

Правильно подобранная комбинация этих технологических методов позволяет в полной мере, используя преимущество каждого из них, компенсировать присущие им недостатки.

Роевым Г.А. и Седлухо Ю.П. с соавторами предложена математическая модель процесса коалесценции эмульгированных НП на поверхности гидрофобных фильтрующих материалов с учетом их гидродинамических характеристик.

Элементарный акт взаимодействия капли НП и поверхности гранулы фильтрующего материала авторы представляют в виде следующих стадий:

1. Приближение капли к поверхности раздела фаз, приводящее к деформации, как самой капли, так и границы раздела (пленки воды) между ними;
2. Утончение и разрыв пленки дисперсионной среды (воды) между поверхностью капли и поверхностью гранулы; и перенос содержимого капли на поверхность гранулы фильтрующего материала.

Согласно этому, на скорость приближения капли НП к поверхности гранулы полимера и на скорость её коалесценции влияют: сила тяжести F_T и сила Архимеда F_A , сила гидравлического сопротивления движению частицы вблизи межфазной поверхности F_C , межмолекулярное притяжение F_M и электростатическое отталкивание $F_Э$. В общем случае:

$$m\vec{a} = -\vec{F}_T + \vec{F}_A + \vec{F}_C + \vec{F}_M + \vec{F}_Э, \quad (1)$$

где m – масса капли; \vec{a} – ускорение движения капли.

Таким образом, для моделирования процессов коалесценции эмульгированных НП на поверхности зернистых гидрофобных материалов необходимо решить уравнение (1). При этом начальная скорость движения капли \vec{v} может определяться подъемной силой, либо гидродинамической силой увлечения капли потоком жидкости. В этом случае скорость капли можно считать равной скорости

потока. Так как эффективность работы коалесцентного деэмульгатора определяется суммарным эффектом сил, входящих в это уравнение: молекулярно-поверхностного взаимодействия и гидродинамических сил, возникающих в поровом пространстве зернистой загрузки, математическое описание процесса ещё в большей степени усложняется

$$\frac{\alpha}{8\pi} g(x) + f_{эл}(x, \varphi_{\delta}, R) + \delta = 0 \quad (2)$$

Уравнение (2) является нелинейным дифференциальным уравнением второго порядка, решить которое, как указывают авторы, пока не представляется возможным.

В целом, теоретически и экспериментально метод коалесцентной фильтрации НВС исследован значительно меньше, чем другие из-за его сложности и трудности моделирования. Поэтому до настоящего времени нет информации о методах расчета и проектирования коалесцентных фильтроэлементов.

Тем не менее, этот метод разделения нефтеводных смесей получил широкое распространение в технике очистки судовых льяльных вод.

С целью совершенствования существующих технологий очистки воды от НП и разработки новых целесообразно:

1. Исследовать особенности зернистой загрузки коалесцентного деэмульгатора на основе гранул круглой формы из полимерных материалов, обладающих гидрофобно-олеофильными свойствами, и экспериментально определить эффективность разделения в ней нефтеводных эмульгированных смесей.
2. Экспериментально определить режимные характеристики полномасштабных моделей регенеративных фильтроэлементов на основе зернистой загрузки из полимерных материалов для сепараторов типа СКМ и произвести промышленную проверку их эффективности.
3. На основе анализа результатов промышленной проверки опытных данных предложить зернистый материал для разделения эмульгированных НВС и технологию локальной очистки льяльных вод морских судов.

В главе 2 «Структура зернистого слоя как оптимальное решение принципа создания регенеративного коалесцентного деэмульгатора» обоснован выбор конструкции регенеративного коалесцентного деэмульгатора на основе гранул круглой формы из анионита марки АВ 17-8.

Анализ существующих конструкций современного ФО для очистки льяльных вод свидетельствует о том, что проблемы технической эксплуатации его в основном связаны с заменой штатных коалесцентных фильтроэлементов или фильтрующих материалов через 50–100 часов их эксплуатации. Ресурс всех видов фильтрующих загрузок ФО определяется нефтенасыщенностью (нефтеемкостью) применяемых сорбентов, которые в большинстве своем являются регенеративными, требуют замены и утилизации после загрязнения. Очистить их от НП и возможных отложений (механических примесей, асфальтенов и парафинов НП) в судовых условиях не представляется возможным.

Если рассматривать коалесцентную ступень очистки воды от НП как деэмульгирующий аппарат, состоящий из коалесцентного материала и отстойни-

ка с водой, где созданы условия для дренажа пленки отсепарированных НП, то для регенеративной конструкции его фильтрационная структура, как и элементы поровых каналов, должны быть разборными, способными к очистке, замене или ремонту. Поэтому для коалесцентного деэмульгатора его пористая структура должна быть зернистой. Тогда загрузка аппарата после её загрязнения (при увеличении гидравлического сопротивления) может быть автоматически промыта и очищена от налипшей грязи (асфальтенов и парафинов ГСМ) в среде органического растворителя или более легкого органического топлива.

Конструкция экспериментальной установки и методика проведения экспериментов были разработаны в соответствии с требованиями резолюций ИМО А393(Х) и МЕРС 60(33), содержащих методики создания экспериментальных стендов и проведения типовых испытаний судового ФО. Принципиальная схема её представлена на рис. 2. Здесь, в стальном прямоугольном корпусе 1 емкостью 0,17 м³, оборудованном окнами из оргстекла, устанавливался исследуемый деэмульгатор 2. Исходная нефтесодержащая вода приготавливалась из водопроводной воды, которая из емкости 3 поршневым насосом 4 подавалась с определенным расходом в трубопровод, а НП (мазут марки Ф5 или М40) соответственно с установленным расходом – поршневым насосом 5 из емкости 6 во всасывающий патрубок насоса 4. НВС через патрубок в днище бокса поступала в фильтроэлемент 2 и проходила слой зернистой загрузки (толщиной 0,54 м) в направлении «снизу – вверх». В экспериментальном боксе визуально наблюдался процесс формирования и отрыва пленки скоалесцированного мазута на горизонтальном удерживающем устройстве (на сетке из нержавеющей стали размером 0,4(0,2) мм), а также – эффективность процесса коалесцентной фильтрации, выход и качество очищенной воды.

Расход воды на установке регулировался частотой вращения ротора электродвигателя поршневого насоса 4 (типа W1HN), измерения его производились по водомеру 7 (типа ВСКМ 7/25) с точностью до 0,001 м³ и контролировался по стеклянному ротаметру 8 (типа РС-5). Расход НП изменялся путем включения в работу определенного количества секций десятисекционного электроплунжерного дозерного насоса 5. Перепад давления на фильтроэлементе 2 измерялся дифманометром 9. В состав установки входили: типовой пробоотборник 10 и автоматический концентратомер нефтесодержания 11 (типа ВВАМ S-646, фирмы «Seres», Франция) с дисплеем и самописцем (точность измерения нефтесодержания очищенной воды 1,0 млн⁻¹). Клапан 12 использовался для подачи в прибор промывочной воды, а клапан 13 – для заполнения и промывки бокса чистой водой. Для измерения температуры использовались ртутные термометры 17, 18 и 19, а для измерения давления – манометр 20 (типа ОБМВ-100, класс точности 2,5). Клапан 21 открывал подачу в прибор сжатого воздуха для привода сервомотора очистки измерительной ячейки; Для отбора проб воды использовались типовые пробоотборные краны 22 и 23.

Методика проведения экспериментов на установке (рис. 2) состояла в следующем:

1. Бокс 1 с деэмульгатором 2 заполнялся чистой водой при открытии клапанов 13 и 15 до тех пор, пока из него не выходил весь воздух. Затем перед каж-

дым опытом фильтроэлемент предварительно заполнялся чистым мазутом от насоса 5, а затем промывался чистой водой с повышенным расходом от насоса 4. Затем насосы останавливались, и производилась регулировка производительности дозерного насоса 5, а также отсчет показаний водомера 7. После этого насосы 4 и 5 снова включались в работу.

2. По ротаметру 8 устанавливалась заданная скорость движения жидкости через исследуемый слой зернистой загрузки деэмульгатора при известной подаче в систему НП. Одновременно включалась подача воды, вытесняемой из бокса на слив через датчик концентромера нефтесодержания 11, предварительно прогретого и откалиброванного.

3. Очистная способность коалесцентной ступени оценивалась по показаниям прибора 11 после выхода экспериментальной установки на установившийся режим, когда через неё прокачивалось не менее $0,34 \text{ м}^3$ нефтесодержащей воды. Это контролировалось по показаниям водомера 7.

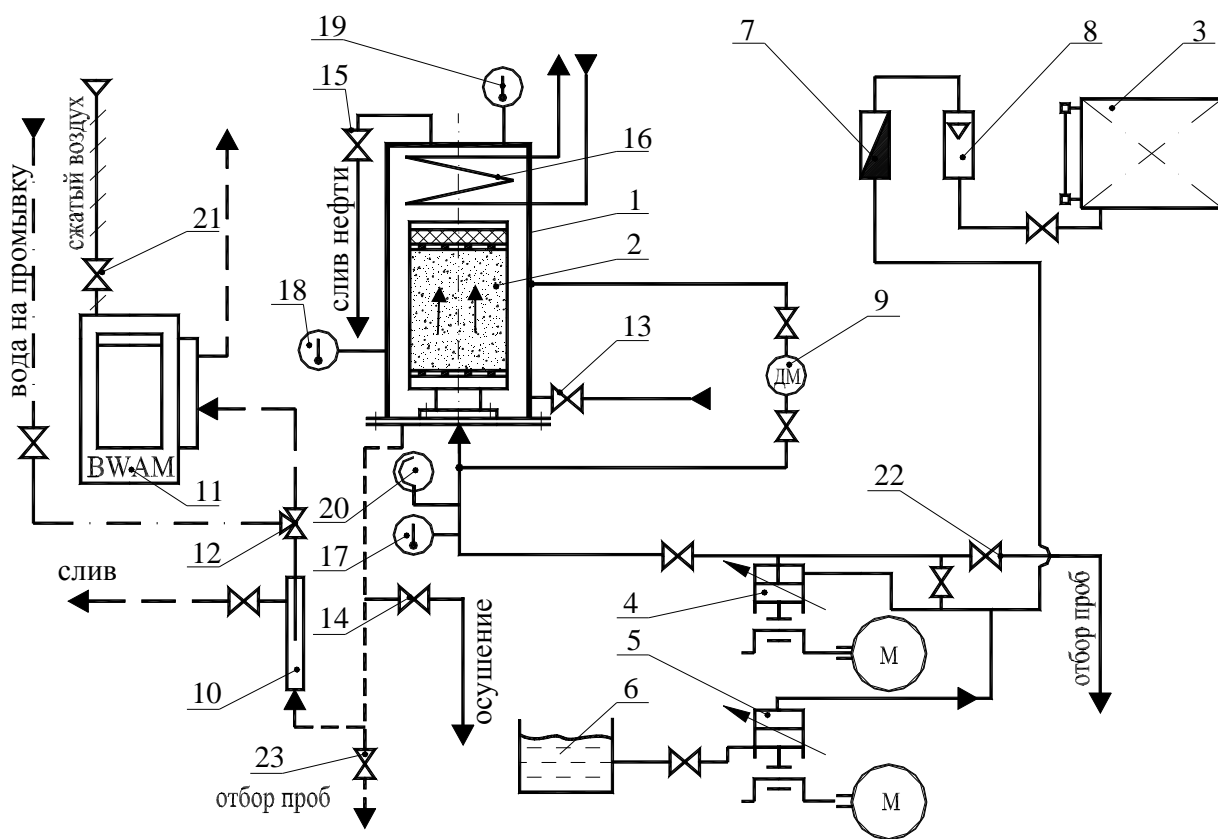


Рис. 2. Принципиальная схема экспериментальной установки для исследования эффективности и режимных характеристик коалесцентных деэмульгаторов с зернистой загрузкой из полимерных материалов

4. Для достоверной оценки очистной способности коалесцентной ступени сепаратора (бокса) продолжительность одного эксперимента соответствовала времени прохождения через фильтр нефтеводной смеси в объеме $0,5 \text{ м}^3$.

После этого в течение пяти минут производились отборы проб исходной и очищенной воды для химического анализа на нефтесодержание методом ИК-спектрофотометрии по стандартной методике.

Была экспериментально исследована эффективность очистки воды от эмульгированных НП в коалесцентной ступени сепаратора на основе зернистой загрузки из различных гранул: естественного полипропилена марки 21020-06; полиэтилена высокого давления марки 108020; сильноосновного анионита марки АВ 17-8 и катионита марки КУ-2, имеющих диаметр частиц 0,4–1,2 мм, матрицей которых является сополимер стирола с 8%-ым содержанием дивинилбензола (ДВБ), а также для сравнения – гранулы аналогичного размера, но анионита марки АН-31, имеющие форму кристаллов со сколами.

Экспериментально установлено, что наиболее эффективным из указанных материалов для очистки воды от НП является анионит марки АВ 17-8.

С целью определения путей совершенствования выбранной конструкции деэмульгатора с зернистой загрузкой из анионита АВ 17-8, было проведено исследование его режимных характеристик в экспериментальном отсеке коалесцентного сепаратора с параметрами фильтрации, соответствующими одному коалесцентному фильтроэлементу натурального образца типа СК-4. По данным предварительных исследований и пересчету с натурального сепаратора была определена область изменения параметров, определяющих эффективность процесса коалесцентной фильтрации. Входными независимыми переменными были приняты скорость фильтрации v очищаемой воды в слое зернистой загрузки известной толщины и нефтесодержание C_1 очищаемой воды на входе в коалесцентный фильтроэлемент-деэмульгатор. Зависимой переменной являлось нефтесодержание C_2 очищенной воды на выходе из коалесцентной ступени очистки воды, т. е. из экспериментального бокса.

Скорость фильтрации v , рассчитанная по полному сечению деэмульгатора, изменялась в диапазоне $(0,645 \div 2,58) \cdot 10^{-3}$ м/с. Это соответствует расходу Q очищаемой воды через один штатный фильтроэлемент сепаратора типа СК (от 0,1 до 0,4 м³/ч). Нефтесодержание C_1 в очищаемой воде в опытах можно было устанавливать в пределах от 1000 до 10000 млн⁻¹.

Поскольку, как уже отмечалось, область исследуемого процесса определена, первоначально было решено построить квадратичную модель вида

$$Y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_1^2 + a_4x_2^2 + a_5x_1x_2, \quad (3)$$

где Y – зависимая переменная; x_1, x_2 – независимые переменные;

$a_0, a_1, a_2, a_3, a_4, a_5$ – коэффициенты регрессии.

По результатам математической обработки экспериментальных данных установлено, что искомая зависимость описывается уравнением

$$C_2 = 69,4 - 64,5v - 0,657 \cdot 10^{-2} C_1 + 19,1v^2 + 0,411 \cdot 10^{-2} v \cdot C_1. \quad (4)$$

Результаты описанных выше исследований приобрели практическое значение после разработки технологии модернизации ФО типа СКМ и внедрения более чем на 120-и установках регенеративных коалесцентных фильтроэлементов на основе анионита марки АВ 17-8 с радиальным током очищаемой воды.

Однако анализ технической эксплуатации фильтроэлементов на основе анионита марки АВ 17-8 выявил некоторые его технологические недостатки. При сборке фильтроэлементов загрузка анионита в корпус деэмульгатора должна производиться в мокром виде, т. к. при замачивании сухого материала может произойти разрыв шва удерживающего устройства (сетки). При осушении корпуса сепаратора происходит высыхание гранул анионита и их слеживание. При заполнении ФО водой анионит набухает, но не всегда его насыпной уровень может достигать первоначальной высоты. Анионит марки АВ 17-8 имеет высокую стоимость и менее гидрофобный, чем его исходное сырьё – сополимер стирола с 8%-ым содержанием ДВБ. К тому же, последний менее пористый, не набухает в воде и более термически стойкий. Поэтому целесообразно было исследовать возможность применения его для очистки воды от НП.

Глава 3 «Исследование эффективности разделения нефтеводных эмульгированных смесей в коалесцентной ступени очистки воды на основе сополимера стирола с 8%-ым содержанием дивинилбензола» посвящена экспериментальному исследованию процесса разделения нефтеводных эмульгированных смесей в коалесцентной ступени на основе стандартных гранул сополимера стирола с ДВБ в деэмульгаторе с радиальным током очищаемой воды.

Конструкция установки, в целом, по сравнению с рис. 2 осталась прежней. Только на напорном участке трубопровода перед фильтроэлементом-деэмульгатором был установлен диспергатор гидродинамического типа, обеспечивающий эмульгирование и определенную концентрацию дисперсной фазы исходной нефтеводной смеси в зависимости от перепада давления на нем.

Отбор пробы НВС на входе в деэмульгатор производился в делительную воронку, где она отстаивалась в течение 15 секунд при стандартных условиях. Это было принято для исключения из отбираемой пробы грубодисперсных НП с целью определения концентрации её эмульгированной части.

Затем 0,5 мл отстоя, также как и очищенной воды анализировались под микроскопом по методике, схема которой представлена на рис. 3, что позволяло получить их фотографии под микроскопом при помощи цифровой фотокамеры. По завершении эксперимента формировались таблицы условий его выполнения и полученных результатов для загрузки: из стандартных гранул сополимера стирола с 8%-ым содержанием ДВБ; для естественного полипропилена (для опытов с мазутом Ф5 и М40).

При переносе полученных числовых данных в электронную таблицу «Excel» определялся диаметр частиц НП (на основе данных о площади объекта) – это статистическая переменная для построения гистограмм распределения капель мазута в эмульсии по их диаметрам (рис.4).

Производилось определение количества и размеров всех капель НП на полученном изображении и расчет объемной концентрации эмульгированных НП в воде (млн^{-1}) как соотношения суммарного объема капель НП к анализируемому объему, который представляет собой участок размером $2,56 \times 1,92 \times 0,8$ мм.

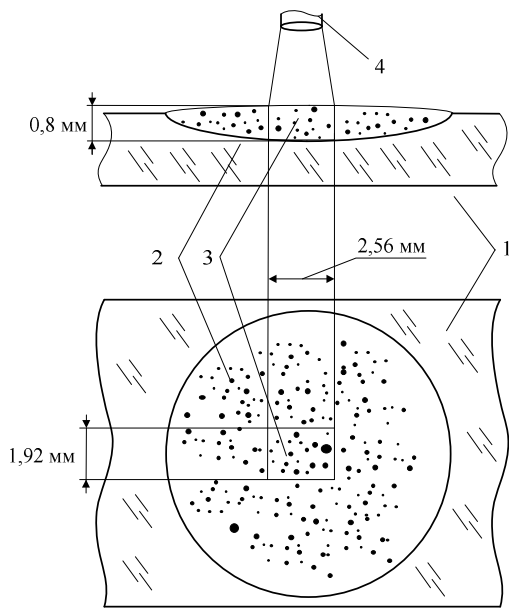


Рис. 3. Схема фотографирования объема НВС: 1 – предметное стекло; 2 – капля НВС; 3 – фотографируемая область; 4 – объектив микроскопа

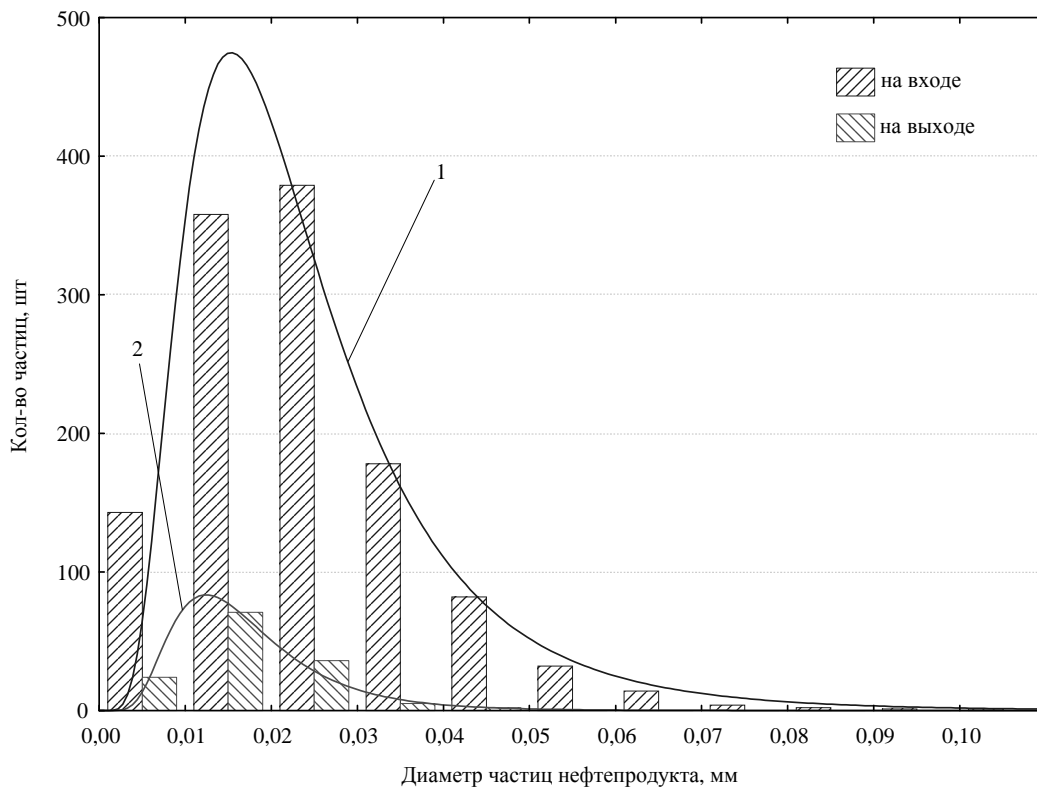


Рис. 4. Гистограммы плотности распределения частиц НП по их диаметрам в НВС на входе (1) и на выходе воды (2) из коалесцентной ступени очистки с зернистой загрузкой из сополимера стирола с ДВБ при исходной объемной концентрации эмульсии $916,3 \text{ млн}^{-1}$

Далее производился импорт числовых данных в пакет статистического анализа данных («Statistica 6.0»), где для анализа использовались возможности отображения гистограмм и проверки гипотез того, что экспериментальное распределение случайной величины (диаметр капли НП) соответствует логнормальному закону.

Затем производился расчет эмпирической функции эффективности разделения НВС – зависимости концентрации капельных НП на выходе из коалесцентной ступени очистки воды от входной концентрации мелкодисперсного НП. Этот этап осуществлялся в две стадии. Сначала подбирался общий вид формулы. Процесс подбора обычно определяется на основе физических соображений. В любом случае предпочтение отдается наиболее простым формулам, которые могут выбираться из геометрических соображений после нанесения экспериментальных точек на координатную плоскость и сравнения полученной кривой с графиками известных функций. Исходя из вышесказанного, оптимальной функцией аппроксимации опытных данных, полученных для загрузки из сополимера стирола с 8%-ым содержанием ДВБ является экспоненциальная функция (1), вид которой представлен на рис. 5 и описывается уравнением

$$C_2 = 31,817(1 - e^{-0,012(C_1 - 216,302)}), \quad (5)$$

где C_1 и C_2 – концентрация капельных НП на входе в коалесцентный фильтроэлемент-деэмульгатор и на выходе очищенной воды из коалесцентной ступени очистки, млн^{-1} .

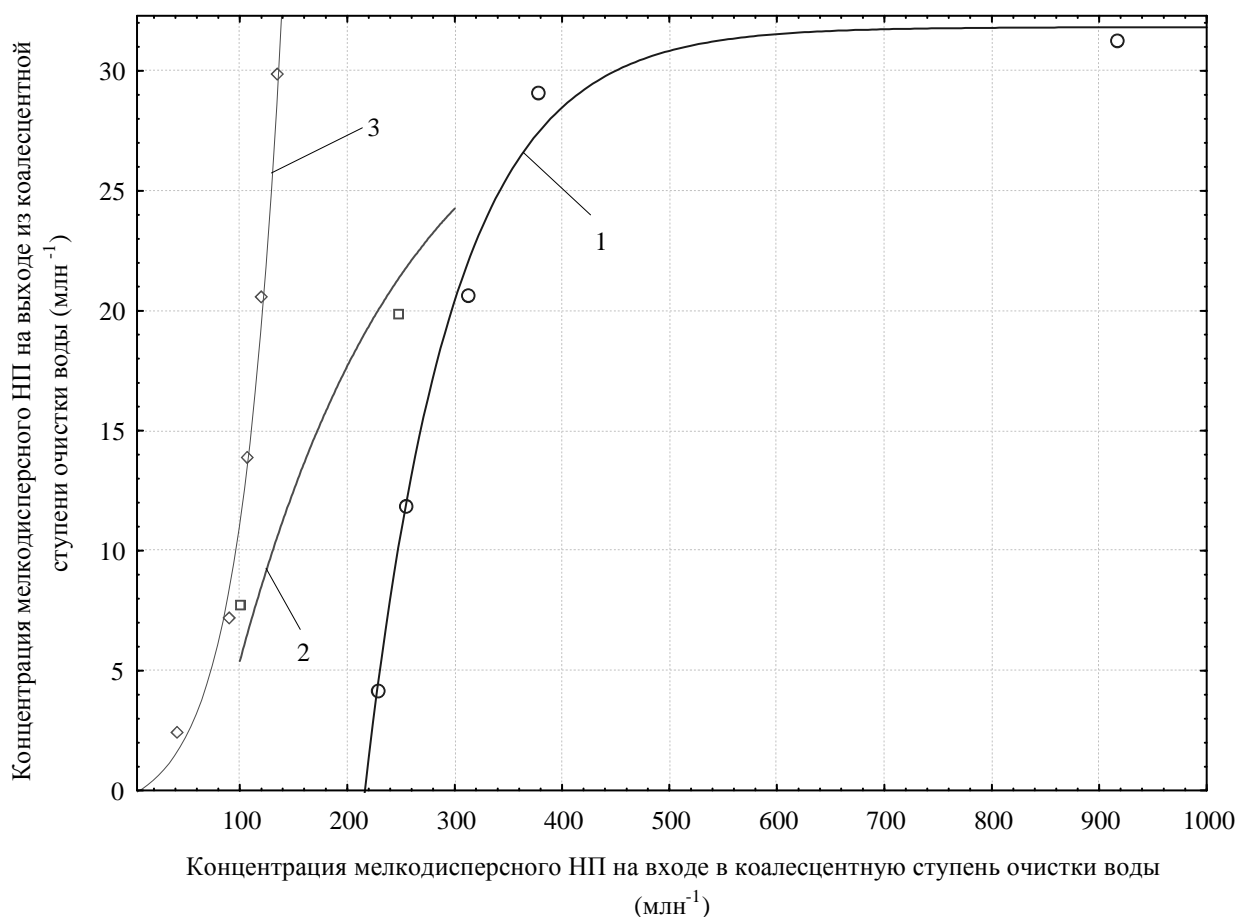


Рис. 5. Эмпирические кривые эффективности коалесцентной ступени очистки воды на основе гранул: 1 – ДВБ (при $t_{см} = 9-11$ °C); 2 – то же при $t_{см} = 8$ °C; 3 – полипропилен

Затем с помощью метода Левенберга–Маркара (модифицированного метода наименьших квадратов для решения задач нелинейной интерполяции) опреде-

лялись параметры выбранной функции по полученным значениям экспериментальных точек.

Расчет диаметра частиц НП выполнялся на основе двух измерений: размера одного пикселя (в мм) по цифровой фотографии структуры НВС и размера площади каждой частицы в пикселях. Для расчета размера пикселя использовалась цифровая фотография зерна загрузки. Диаметр зерна был измерен микрометром с точностью 0,01 мм и составил 1,53 мм. Следовательно, погрешность измерения диаметра зерна была 0,65%. По диаметру полученного изображения частицы (275 пикселей) и с учетом того, что точность определения границы сфотографированной частицы составляла порядка 3 пикселя, погрешность определения числа пикселей, составляющих диаметр частицы, равна 1,09%. Общая погрешность расчета размера пикселя составляет 1,74% (0,000087 мм). При том, что размер пикселя составляет 0,005 мм.

Для опытов с естественным полипропиленом зависимость эффективности разделения нефтеводной эмульгированной смеси на основе мазута М40 (в диапазоне концентрации эмульсии до 140 млн^{-1}) в зернистом слое толщиной 80 мм представлена на рис. 5 в виде кривой (3). В данном случае применима экспоненциальная функция типа

$$C_2 = -1,1 + 0,859e^{(C_1 + 2,973)/38,757} \quad (6)$$

Расчетные данные показывают, что эмульсия, которая использовалась нами в опытах (при $\Delta\rho = 1,35 \text{ кг/см}^2$) и подавалась в деэмульгатор экспериментальной установки при исходной объемной концентрации мазута (М40 или Ф5) в воде $C_1 = 10000 \text{ млн}^{-1}$, имела концентрацию дисперсной фазы $916,32 \text{ млн}^{-1}$ и менее, т. е. не более 0,02% от общего исходного нефтесодержания смеси. В этом случае расстояние между частицами НП в эмульсии, поступавшей в деэмульгатор, было в 15 и более раз больше диаметра самих диспергированных частиц. Это говорит об эффективности процесса разделения эмульгированной нефтеводной смеси при фильтрации её через исследованный зернистый слой сополимера стирола с 8%-ым содержанием ДВБ. Установлено, что для такого слоя указанного полимера оптимальная концентрация монодисперсной эмульсии (для мазута М40) должна быть не более 220 млн^{-1} , тогда эффективность разделения эмульгированной смеси при исходном общем нефтесодержании $C_1 = 10000 \text{ млн}^{-1}$ составляет не менее 98%.

Для той же толщины слоя, но с загрузкой из гранул естественного полипропилена концентрация эмульсии в смеси не должна превышать 110 млн^{-1} . Это объясняется тем, что конфигурация и размеры поровых каналов при зернистом слое из стандартных гранул естественного полипропилена отличаются от тех, которые образуются в загрузке из гранул сополимера стирола с 8%-ым содержанием ДВБ. Гранулы последнего шарообразные, имеют коэффициент формы равный единице, фракционный состав этой марки полимера имеет частицы диаметром 0,5–1,2 мм при коэффициенте однородности 1,6. Поэтому при формировании порометрической системы в такой зернистой загрузке деэмульгатора создаются гидродинамически оптимальные, плавно суживающиеся и затем расширяющиеся по направлению потока извилистые каналы, обеспечивающие стеснение потока жидкости между гранулами загрузки, т. е. прижимающие ка-

пли НП между собой и к гидрофобно-олеофильной поверхности полимеров, покрытых пленкой НП на установившемся режиме фильтрации.

При совместном ламинарном движении несмешивающихся жидкостей через зернистую загрузку деэмульгатора, каждая жидкость образует свой извилистый канал, по которому она течет. Эти каналы оказываются очень устойчивыми и турбулизации или образования вихрей в них не происходит. Так как объемное нефтесодержание использованных нами смесей в описанных опытах не превышало 10000 млн^{-1} (1,0%), между зернами загрузки, по которым течет вода и диспергированные НП, вначале образуются только каналы воды. Нефтепродукты же, которые смачивают материал загрузки, образуют на нем пограничный слой, который и является стенкой водного канала. Причем толщина этого слоя на установившемся режиме коалесцентной фильтрации остается постоянной, т. к. количество НП на входе в ступень очистки соответствует его значению на выходе из удерживающего устройства. Только вместо мелких капель из загрузки выходят и всплывают в объеме воды капли НП значительно большего размера.

Стандартные гранулы естественного полипропилена создают в зернистой загрузке деэмульгатора каналы значительно больших размеров. Они менее совершенны для коалесцентной фильтрации, т. к. коэффициент их формы больше единицы, имеют форму цилиндров диаметром 3 и длиной 4 мм.

Опыты по исследованию эффективности разделения НВС на основе мазута Ф5 при коалесцентной фильтрации через слой зернистой загрузки из сополимера стирола с 8%-ым содержанием ДВБ показали, что эффективность очистки смеси от капельных НП может достигать 99%.

Применение фильтроэлементов на основе зернистой загрузки из анионита марки АВ 17-8 в составе модернизированных установок типа СКМ на морских судах позволяет удовлетворить современные требования к качеству очистки в сбросе. Однако применение в качестве загрузки сополимера стирола с 8%-ым содержанием дивинилбензола должно снизить расходы на содержание и сервисное обслуживание нефтеводных сепараторов в силу его меньшей стоимости и лучших механических, а также технологических свойств.

Глава 4 «Разработка локального очистного комплекса на базе модернизированной установки типа СК-4М» содержит результаты реализации проекта локального очистного комплекса для портового сборщика льяльных вод производительностью $4,0 \text{ м}^3/\text{ч}$ на базе ФО типа СКМ.

Отсутствие стационарных очистных сооружений во Владивостоке потребовало создания в 2003 году портового очистного плавучего комплекса на базе нефтеналивной баржи ННБ-500-57 (ООО «Транс Эко») для сбора и очистки судовых сточных нефтесодержащих вод, поступающих с судов, стоящих на рейде или у причалов порта и судоремонтных заводов г. Владивостока.

Вышеуказанный комплекс состоит из ФО типа СК-4м, модернизированного по нашей технологии и дооборудованного аналогичным предвключенным механическим фильтром, а также фильтром доочистки нефтесодержащей воды на основе природного сорбента (цеолитизированного туфа Чугуевского месторождения Приморского края).

Прием нефтесодержащей воды производится от портовых сборщиков льяльных вод (СЛВ) в один из танков баржи, ёмкость которого 100 м^3 . Здесь, после суточного подогрева (до температуры $25 \div 30 \text{ }^\circ\text{C}$) и отстоя происходит предварительное отделение воды от грубодисперсных НП, которые со временем накапливаются в виде пленки в верхнем слое и периодически переливаются в топливную цистерну. Отстоявшаяся таким образом вода самотеком перепускается в сборный отстойный танк (80 м^3). После суточного отстоя в этом танке воду подают в два параллельно установленных предвключенных механических фильтра, модернизированных по технологии, описанной в гл. 2. Здесь вода на 98% очищается от капельных НП, и поступает в сепаратор, оборудованный фильтроэлементами на основе сополимера стирола с 8%-ым содержанием ДВБ, где очищается от НП до 15 млн^{-1} . Затем она поступает на доочистку в напорный фильтр на основе цеолитизированного туфа, где очищается от НП до $3,0 \text{ млн}^{-1}$.

По положительным результатам промышленных испытаний описанного очистного комплекса ООО «Транс Эко» получена лицензия Главного управления природных ресурсов и охраны окружающей среды Министерства природных ресурсов России по Приморскому краю на водопользование и сброс очищенных сточных вод на акватории бухты Золотой Рог во Владивостоке.

Заключение

На основании выполненных теоретических и экспериментальных исследований в работе получены следующие результаты.

1. Расширены физические представления о природе явления коалесценции капельных нефтепродуктов на поверхности некоторых зернистых полимерных материалов, выпускаемых отечественной промышленностью, которые могут быть использованы в коалесцентных деэмульгаторах при очистке судовых льяльных вод от эмульгированных нефтепродуктов.

2. На основании экспериментальных исследований режимных характеристик коалесцентных зернистых деэмульгаторов предложен новый гидрофобно-олеофильный материал для разделения эмульгированных нефтеводных смесей – стандартные гранулы сополимера стирола с 8%-ым содержанием дивинилбензола, которые являются исходным материалом при промышленном производстве ионообменных смол.

3. Изучены источники загрязнения моря нефтеостатками с судов и дан анализ эффективности существующих технических средств их предотвращения. На основе этого анализа предложена и реализована на практике новая технология модернизации судового фильтрующего оборудования типа СКМ как для морских судов, так и для локального портового очистного комплекса.

4. Определена область режимов и физические закономерности процесса очистки нефтесодержащих вод от эмульгированных нефтепродуктов при коалесцентной фильтрации в деэмульгаторах на основе анионита марки АВ 17-8, сополимера стирола с 8%-ым содержанием дивинилбензола и гранул естественного полипропилена в диапазоне изменения скорости фильтрации ($0,645$ –

2,58) · 10⁻³ м/с, а также изменения исходного объемного нефтесодержания очищаемой воды в пределах 1000–10000 млн⁻¹. Установлено, что эффективность разделения нефтеводной смеси в зернистом слое из полимерных материалов зависит от его толщины и геометрии порометрической структуры, от вязкости дисперсной фазы и перепада давления на деэмульгаторе.

5. На основе полученных экспериментальных данных доказана высокая эффективность очистки льяльных вод от эмульгированных нефтепродуктов в коалесцентных деэмульгаторах на основе зернистой загрузки из сополимера стирола с 8%-ым содержанием дивинилбензола, который при контакте с водой не изменяет своих физических свойств и имеет ресурс свыше пяти лет.

Список публикаций по материалам диссертации включает 7 работ, из них один патент РФ:

1. Тихомиров, С. Г. Портовый очистной мобильный комплекс [Текст] / С. Г. Тихомиров // Науч.-техн. ведомости СПбГТУ, № 4 (46).– СПб, 2006.– С. 95–98.

2. Тихомиров, С. Г. Технология модернизации судовых нефтеводных сепарационных установок отстойно-коалесцирующего типа [Текст] / С. Г. Тихомиров, Г. И. Тихомиров / Морское образование на Дальнем Востоке (Современное состояние и перспективы развития); докл. / Межвуз. науч. техн. конф., Дальневост. гос. мор. акад. – Владивосток: ДВГМА, 1996. – С. 27 – 28.

3. Тихомиров, С. Г. Результаты разработки регенеративных фильтроэлементов для очистки судовых сточных нефтесодержащих вод [Текст] / С. Г. Тихомиров [и др.] / Новейшие технологии в системе интеграционных процессов стран АТР; докл. / Первый междунар. инвестиц. конгр. – Владивосток: ДВО РАН, 2000. – С. 304 – 308.

4. Тихомиров, С. Г. Исследование эффективности разделения нефтеводной смеси в элементах модернизированной судовой сепарационной установки типа СК-2,5М [Текст] / С. Г. Тихомиров, Г. И. Тихомиров / Проблемы транспорта Дальнего Востока.; материалы / Четвертая междунар. науч. конф. «FEBRAT – 01». – Владивосток: Мор. гос. ун-т, 2001. – С. 14 – 19.

5. Тихомиров, С. Г. Локальный портовый плавучий очистной комплекс [Текст] / С. Г. Тихомиров, Г. И. Тихомиров / Сб. докл./ Междунар. науч. чтения «Приморские зори – 2003», ДВО МАНЭБ.– Владивосток: ДВГТУ, 2003. – С. 104–107.

6. Тихомиров, С. Г. Исследование эффективности разделения нефтеводных эмульсий коалесценцией в слое зернистых полимерных материалов [Текст] / С. Г. Тихомиров [и др.] / Проблемы транспорта Дальнего Востока; материалы / Междунар. научн. практ. конф. «FEBRAT – 05». – Владивосток: Мор. гос. ун-т, 2005. – С. 78 – 79.

7. Пат. 2259950 Российская Федерация, МПК⁷ С 02 F 1/40, В 01 D 17/04. Коалесцентный материал для разделения нефтеводной смеси [Текст] / Тихомиров Г. И., Тихомиров С. Г. ; заявитель и патентообладатель Тихомиров Г. И., Тихомиров С. Г. – № 2003131126 ; заявл. 22.10.03 ; опубл. 10.04.05. Бюл. № 25. – 6 с. : ил.

Тихомиров Сергей Георгиевич

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ
ФИЛЬТРУЮЩЕГО ОБОРУДОВАНИЯ
ДЛЯ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ ЗАГРЯЗНЕНИЯ
МОРЯ С СУДОВ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Лицензия ЛРН№020593 от 07.08.97

Подписано в печать 27.12. 2006 г. Формат 60×84 1/16. Печать цифровая.
Усл. печ. л.1,0. Тираж 100 экз. Заказ №

Отпечатано с готового оригинал-макета, предоставленного автором,
в Цифровом типографском центре Издательства политехнического университета.
195251, г. Санкт-Петербург, К-251, ул. Политехническая, 29.
Тел. 550-40-14, тел./факс 297-57-76.