

## ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ПРИМЕНЕНИЯ НАНОТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ ОЧИСТКИ НЕФТЕСОДЕРЖАЩИХ ВОД

Наталья Кулалаева\*, Валерий Михайлюк\*\*, Игорь Петров\*\*

\* Национальный университет кораблестроения имени адмирала Макарова  
\*\* Николаевский государственный аграрный университет

\* 54025, г. Николаев, пр. Героев Сталинграда, 9

\*\* 54030, г. Николаев, ул. Крылова 17 а

**Аннотация.** Статья посвящена исследованию особенностей применения нанотехнологии для очистки нефтесодержащих вод путем формирования организованной среды в системе “нефтесодержащая вода – коалесцирующий сорбент, модифицированный полимерным катионным поверхностно-активным веществом” у поверхности сорбента коалесцирующего типа.

**Ключевые слова:** очистка воды, организованная среда, полиэлектролит, коалесцирующий сорбент, нефтепродукты.

### ВВЕДЕНИЕ

Проблема снижения экологической опасности от поступления нефтепродуктов (НП) в гидросферу с технологическими водами объектов хозяйствования и транспорта, не смотря на усилия, прикладываемые обществом, не теряет своей актуальности. Загрязнение НП водных объектов приводит к следующим экологическим проблемам:

- изменению биоценоза загрязненных акваторий (токсичность НП, нарушение кислородного баланса);
- развитию на нефтяной пленке микроорганизмов, отрицательно влияющих на водных обитателей;
- повышению растворимости пестицидов, тяжелых металлов, синтетических ПАВ в присутствии НП (влияние их экстрагирующей способности);
- канцерогенному и мутагенному воздействию составляющих ароматической фракции НП.

Опасное влияние НП на водную флору и фауну в конечном итоге несет опасность для жизни человека. Как правило, НП поступают в водоемы в виде нефтесодержащих вод (НСВ). При этом, следует отметить, что Украина является одной из малообеспеченных водой стран с запасами порядка 97,3 км<sup>3</sup> (в маловодные годы – 66 км<sup>3</sup>). Основным потребителем водных ресурсов является промышленность.

Загрязнение водоемов НП осуществляется за счет транспортных перевозок (как обычных, так и при авариях), выноса НП речными стоками, а также промышленных и городских стоков. Количественные характеристики загрязнения водных объектов представлены в табл. 1.

Концентрация мелкодисперсных и растворенных НП в нефтесодержащих водах (НСВ) может достигать значений - до 1000 мг/дм<sup>3</sup>. В данной связи возникает необходимость в разработке и использовании новых, эффективных технологий очистки воды от нефтепродуктов. Последнее, как правило, вызывает определенные трудности, особенно когда это касается разделения низкоконцентрированных НСВ.

Существует множество методов разделения НСВ, среди которых наибольшее применение получили коагуляция, коалесценция, фильтрация и сорбция. Объединение перечисленных методов значительно повысило эффективность существующих технологий очистки [1, 2, 3, 4]. Широкое применение в них получили устройства фильтрующе-коалесцирующего типа. При коалесценции происходит перемещение диффузионного потока между зернами дисперсной фазы и коалесцирующей загрузкой, что обусловлено разностью химических потенциалов, устанавливающейся между поверхно-

стями зерен в соответствии с уравнением Гиббса-Томпсона, из которого следует, что химический потенциал плоской поверхности раздела отличается от химического потенциала искривленной поверхности раздела.

Таблица 1. Количественные характеристики загрязнения гидросферы НП

Table 1. Quantitative characteristics of pollution of the hydrosphere petrochemical

Источник загрязнения	Общее количество, млн. т/год	Содержание, %
Транспортные перевозки в том числе: обычные перевозки; аварии, катастрофы	2,13	4,9
	1,83	30,0
	0,3	4,9
Вывос речными стоками	1,9	31,1
Атмосферные осадки	0,6	9,8
Природные источники	0,6	9,8
Промышленные отходы	0,3	4,9
Городские отходы	0,3	4,9
Отходы прибрежных нефтеперерабатывающих заводов	0,2	3,3
Добыча нефти в откры- том море, в том числе обычные операции, аварии	0,08	1,3
	0,02	0,3
	0,06	1,0
Всего:	8,32	100

Процесс диффузии между зернами приводит к тому, что мелкие зерна становятся еще меньше, а более крупные растут. Механизм явления «перехвата» (слияния) заключается в различии в насыщенности групп: у капель НП один состав метиленовых и метильных групп, а у олеофильных КС – другой, где указанных групп намного больше. В результате возникает градиент химического потенциала, под действием которого капли НП или осаждаются на коалесцирующей поверхности сорбента, или сливаются с более крупной частью уже находящейся на ней.

Устройства данного типа отличаются приемлемыми массогабаритными характеристиками и очистной способностью, доступны в эксплуатации. Однако специфические особенности реализации процесса коалесценции, такие как многоступенчатость ее реализации, упругое рассеивание и броуновская диффузия усложняют их использова-

ние для качественной очистки НСВ. В большей степени эти особенности проявляются в приповерхностных слоях коалесцирующих сорбентов (например, синтетических органополимерных ионитах). Поэтому при обработке НСВ в устройствах с коалесцирующими сорбентами (КС) сохраняются капли дисперсной фазы, которые не коалесцируют и, кроме того, происходит их дополнительное измельчение. К тому же, эти явления происходят на наноуровне. В данной связи минимизация действия указанных особенностей возможна только в результате воздействия на явления, присущие приповерхностным слоям КС, что может быть реализовано посредством привлечения соответствующих нанотехнологий.

#### ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Исследование особенностей применения нанотехнологии очистки нефтесодержащих вод путем формирования организованной среды у поверхности сорбента коалесцирующего типа в системе «нефтесодержащая вода – коалесцирующий сорбент, модифицированный полимерным катионным поверхностно-активным веществом».

#### АНАЛИЗ ЛИТЕРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ

Современные технологии эффективной очистки воды от нефтепродуктов в большинстве своем содержат устройства, использующие фильтрующе – коалесцирующие сорбенты *SKIT-3, TC-HD, BFKA* (Германия); *DVZ-VC L-MASTE* (Норвегия- Германия); *Hamworthy* (Англия); СКМ, Ситон, Аква-Тих (Россия); УСФА (Украина); УКФ (Литва), *HELSON, HELI-SEP, SAREX* (США)). Им присуща высокая эффективность очистки, устойчивость работы при колебаниях входной концентрации нефтепродуктов (НП), значительная удельная производительность, простота изготовления, эксплуатации, длительный межрегенерационный период [5, 6, 7, 87, 8, 9, 10].

Коалесценция капель НП, находящихся в НСВ, при фильтровании через олеофильные материалы является ре-

зультатом сложного взаимодействия адгезионных и гидродинамических сил, при котором на поверхности коалесцирующего сорбента образуется движущаяся пленка дисперсной фазы, постоянно или периодически удаляемая из объема фильтра. [11].

Материал, предназначенный для использования в качестве коалесцента, должен иметь низкое значение свободной поверхностной энергии. Этого можно достичь как благодаря его природным физико-химическим свойствам (полиэтилен, полистирол), так и путем гидрофобизации поверхности гидрофильного материала (кварц, стекло).

Отметим, что специфические явления сопровождающие реализацию процесса коалесценции, происходящие на наноуровне, значительно снижают его эффективность. Динамика реализации процесса коалесценции нефтяных капель (НК) на коалесцирующем сорбенте представлена на рис.1.

Находят применение как коалесцирующие сорбенты, также гранулированные материалы (песок, полиэтилен, полипропилен и т.д.) [4, 5]. Следует отметить, что коалесценция принадлежит к регенеративным методам, поскольку вследствие процессов, происходящих при ее реализации, НСВ разделяется на две части, одной из которых является вода, а другой – отделенные НП. Причем, их вторичное применение экономично перспективно.

Речь идет о генерации вторичных капель-сателлитов, образующихся в пограничном слое КС при разрыве пленки воды смачивающей его поверхность. Удаление же их из потока НСВ представляет серьезную трудность, которая может быть устранена путем снижения значения свободной поверхностной энергии КС.

Для этих целей широко используются поверхностно-активные вещества. Известны научные разработки в области модификации поверхности сорбирующих материалов в Украине и за рубежом [12, 13, 14, 15, 16, 17] по регулированию определенных свойств их поверхности соответствующими веществами в зависимости от последующего

применения, в том числе и с целью снижения величины свободной поверхностной энергии. Так, поведение поверхностно-активных веществ в водных средах при формировании организованной среды изучалось в работах [18, 19, 20, 21]. При этом, в рассматриваемых работах не освещено влияние организованной среды на коалесценцию капель нефтепродукта.

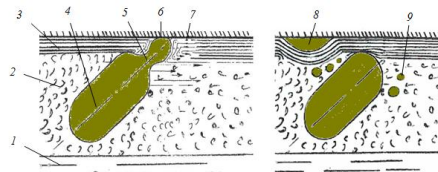


Рис.1. Схема трансформации НК в пограничном слое КС:

1 – ламинарный поток НСВ; 2 – пограничный турбулентный слой; 3 – ламинарный пограничный слой с повышенной плотностью; 4 – капля НП; 5 – шейка НК; 6 – точка контакта НК с поверхностью КС; 7 – поверхность коалесцирующего сорбента; 8 – скоалесцировавшая часть НК; 9 – капли-сателлиты

Fig.1 Scheme of transformation of mineral oil droplets in the boundary layer of coalescent:

1 – laminar flow of oily water; 2 – turbulent boundary layer; 3 – laminar boundary layer with overdensity; 4 – a drop of mineral oil; 5 – neck of the oil droplets; 6 – point of contact of the oil droplet with the surface of coalescent sorbent; 7 – the surface of coalescing sorbent; 8 – the part of the drop of mineral oil which has been coalesced; 9 - drops-sattelites

На основании проведенного анализа литературных источников можно сделать вывод, что вопросам коалесценции, модифицированию КС различных типов поверхностно-активными веществами, их поведению в водной среде уделено значительное внимание ученых. В то же время отсутствуют исследования о влиянии организованной среды на коалесценцию капель нефтепродукта.

## ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Наиболее эффективным путем решения данной проблемы является создание организованной среды в приповерхностных слоях коалесцирующих сорбентов. Свойства и структуру приповерхностного слоя КС качественно изменяет присутствие здесь поверхностно-активных веществ (ПАВ). Особенно это касается полимерных полиэлектролитов (ПЭ). Наличие последних на поверхности КС является причиной резкого изменения диэлектрической проницаемости, микровязкости, микрополярности и других физико-химических свойств пограничного слоя дисперсионной среды, что позволит предотвратить ступенчатость коалесценции, упругое рассеивание и броуновскую диффузию, а также повысить эффективность очистки воды от нефтепродуктов. Физико-химическая модель организованной среды у поверхности КС представлена на рис.2.

Наиболее перспективным является нанесение полиэлектролитов на поверхность ионита за счет ионного обмена. Однако нанесение ПЭ на поверхность ионитов является достаточно сложной задачей. Обусловлено это изменением конформационного состояния полиэлектролитов в зависимости от физико-химических свойств растворов.

Качественное изменение структуры межфазного пограничного слоя КС обеспечивает наличие поверхностно-активных веществ, которые значительно снижают поверхностное натяжение воды. Еще одним преимуществом полиэлектролитов является их способность к эффективному взаимодействию с ионообменными материалами.

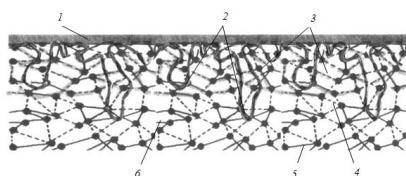


Рис.2. Структура приповерхностного слоя коалесцирующего сорбента: 1 – поверхность КС; 2 – фрагменты полиэлектролита, привитые к поверхно-

сти КС; 3 – слой с нарушенной структурой воды; 4 – слабые водородные связи; 5 – сильные водородные связи; 6 – слой структурированной воды

Fig.2 Physical and chemical model of the organized environment at a surface of coalescing sorbent.

1 – a surface of coalescing sorbent; 2 – fragments of the polyelectrolyte which are grafted to the surface of the coalescing sorbent; 3 – layer with the disturbed water structure; 4 – weak hydrogen bonds; 5 – strong hydrogen bonds; 6 – layer of structured water

Для создания нанотехнологии очистки НСВ от НП необходимо было решить следующие научные задачи:

– разработать математическую модель, адекватно отражающую процессы, происходящие в межфазных пограничных слоях системы «нефтедержащая вода – КС (сильнокислотный сульфокатионит КУ-2-8, модифицированный полимерным катионным поверхностно-активным веществом ВПК-402)».

– определить оптимальные условия реализации процессов коалесценции водонефтяной эмульсии при очистке технологических сточных вод в зависимости от структурных особенностей коалесцирующего сорбента.

## ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Наиболее эффективным путем решения данной проблемы является создание организованной среды в приповерхностных слоях коалесцирующих сорбентов. Свойства и структуру приповерхностного слоя КС качественно изменяет присутствие здесь поверхностно-активных веществ (ПАВ). Особенно это касается полимерных полиэлектролитов (ПЭ). Наличие последних на поверхности КС является причиной резкого изменения диэлектрической проницаемости, микровязкости, микрополярности и других физико-химических свойств пограничного слоя дисперсионной среды, что позволит предотвратить ступенчатость коалесценции, упругое рассеивание и бро-

уновскую диффузию, а также повысить эффективность очистки воды от нефтепродуктов. Физико-химическая модель организованной среды у поверхности КС представлена на рис.2.

Наиболее перспективным является нанесение полиэлектролитов на поверхность ионита за счет ионного обмена. Однако нанесение ПЭ на поверхность ионитов является достаточно сложной задачей. Обусловлено это изменением конформационного состояния полиэлектролитов в зависимости от физико-химических свойств растворов.

Качественное изменение структуры межфазного пограничного слоя КС обеспечивает наличие поверхностно-активных веществ, которые значительно снижают поверхностное натяжение воды. Еще одним преимуществом полиэлектролитов является их способность к эффективному взаимодействию с ионообменными материалами.

Для создания нанотехнологии очистки НСВ от НП необходимо было решить следующие научные задачи:

– разработать математическую модель, адекватно отражающую процессы, происходящие в межфазных пограничных слоях системы «нефтедержащая вода – КС (сильнокислотный сульфокатионит КУ-2-8, модифицированный полимерным катионным поверхностно-активным веществом ВПК-402)».

– определить оптимальные условия реализации процессов коалесценции водонефтяной эмульсии при очистке технологических сточных вод в зависимости от структурных особенностей коалесцирующего сорбента.

#### МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ДВИЖЕНИЯ НК В ПОРОВОМ КАНАЛЕ КС

Процесс коалесценции НК с поверхностью контакта существенно зависит от уровня гидратации НК (устойчивости их гидратных оболочек) и энергетического потенциала остаточного гидратного слоя на площади контакта. Чем меньше гидратирована НК, тем легче разрывается её гидратная оболочка при приближении НК к поверхности контакта, поскольку

такое положение соответствует минимуму энергии системы. Определяющее влияние здесь имеет величина двойного электрического слоя (ДЭС) на границе раздела фаз. ДЭС обуславливает возникновение энергетического барьера, мешающего сближению НК на расстояние, при котором действуют интенсивные силы молекулярного притяжения. Стабильность разбавленных эмульсий, которыми являются НСВ, связана с электрическими свойствами поверхностей контактирующих элементов (частиц) [22]. Капли, имеющие на поверхности электрические заряды одного знака, отталкиваются, и поэтому их слияния (коалесценции) не происходит. При приближении контактирующих поверхностей на очень близкое расстояние одна от другой, их диффузионные слои частично перекрываются и взаимодействуют. Это взаимодействие происходит в ионной прослойке дисперсионной среды, разделяющей поверхности контакта. Следовательно, устойчивость НСВ определяется, главным образом, свойствами этих тонких жидких слоев. Именно они являются объектами формирования организованной среды.

Уравнение движения НК от внешней границы пристенного слоя порового канала к поверхности КС имеет вид:

$$m \cdot \frac{d^2 y}{dt^2} = F_{II} - F_C - F_{\text{Э}} + F_M, \quad (1)$$

$$F_{II} = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R^3 \cdot \Delta \rho \cdot g;$$

где:  $F_{II}$  – подъемная сила, определяется по зависимости

$$F_C = 6 \cdot \pi \cdot \mu \cdot R \cdot v \cdot j(x),$$

$F_C$  – сила сопротивления среды, определяется по формуле

$$j(x) = 3 + \frac{3}{2 \cdot x} - \frac{1}{2 \cdot x \cdot (x+1)} - 3 \cdot (x+1) \cdot \ln \left( 1 + \frac{1}{x} \right);$$

$F_{\text{Э}}$  – сила электростатического взаимодействия, определяется из выражения

$$F_{\text{Э}} = 2 \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot \chi^2 \cdot \varphi_{\sigma}^2 \cdot e^{-\chi y} \cdot S;$$

зависимость для силы молекулярного взаимодействия НК с поверхностью КС с учетом теории Гамакера имеет вид:

$$F_M = \frac{A}{6R} \cdot q(x), \quad \text{где } R \text{ – радиус НК, а } q(x)$$

находится из  $q(x) = \frac{1}{x+1} + \frac{1}{(x+1)^2} - \frac{1}{x} + \frac{1}{x^2}$ ,

$$x = \frac{y}{0,3R}$$

В данных зависимостях  $m$  – масса НК,  $m = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R^3 \cdot \rho_H$ , кг;  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость среды,  $\varepsilon \approx 80$ ;

$\varepsilon_0$  – электрическая постоянная  $8.86 \cdot 10^{12}$  Ф/м;  $\chi$  – дебаевский радиус экранирования;  $1/\chi = 3,06\sqrt{c}$ ;  $\varphi_\sigma$  – значение электрического потенциала, 50 мВ;  $S$  – площадь двойного перекрытия электрических слоев;  $y$  – поперечная координата НК;  $S = 2\pi R / \chi$ ;  $\rho_H$  – плотность нефтепродукта, кг/м<sup>3</sup>;  $\Delta\rho$  – разность плотностей воды и нефтепродукта, кг/м<sup>3</sup>;  $\mu$  – динамический коэффициент вязкости, Па·с,  $g$  – ускорение свободного падения, м/с<sup>2</sup>.

С учетом зависимостей для  $m$ ,  $F_{II}$ ,  $F_C$ ,  $F_\Delta$ , и  $x = y/0,3R$ , представим развернутое уравнение движения НК в потоке НСВ к пристенной зоне КС. Оно имеет следующий вид:

$$\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R^3 \cdot \rho_H \cdot \frac{d^2x}{dt^2} = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R^3 \cdot \Delta\rho \cdot g - 6 \cdot \pi \cdot \mu_0 \cdot R \cdot \frac{dx}{dt} \cdot j(x) + \frac{A}{6 \cdot R} \cdot q(x) - 2 \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot \chi^2 \cdot \varphi_\sigma^2 \cdot \exp\left(-\frac{\chi}{xR}\right) \cdot S \quad (2)$$

На рис. 3. представлена расчетная схема движения НК в канале коалесцирующего сорбента

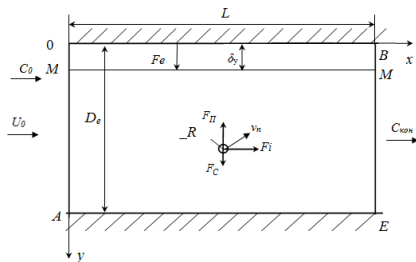


Рис.3. Расчетная схема движения НК в канале коалесцирующего сорбента:  $L$  – длина порового канала, м;  $C_0$ ,  $C_{кон}$  – концентрации НП в НСВ; соответственно на входе в канал и на выходе из него, мг/дм<sup>3</sup>;  $U_0$  – осевая скорость движения НК в поровом канале, м/с;  $D_0$  – эквивалентный диаметр порового канала;  $\delta_y$  – толщина пристенной зоны;  $R$  – радиус НК, м.

Fig.3 Design scheme of movement a drop of mineral oil in the channel of coalescing

sorbent:  $L$  – the length of the pore channel, m;  $C_0$ ,  $C_{кон}$  – concentration of drop of mineral oil in oily water; Accordingly, at the channel entrance and exit from it, mg/dm<sup>3</sup>;  $U_0$  – Axial velocity of movement of drop of mineral oil in the pore channel, m/s;  $D_0$  – equivalent diameter of the pore channel;  $\delta_y$  – The thickness of the wall area;  $R$  – Radius of the drop of mineral oil, m

Решая представленное выше уравнение с учетом зависимости Пуазейля можно определить оптимальную длину порового канала КС из следующей зависимости:

$$L_{min\ opt} = \frac{3}{8} \sqrt{\frac{\Delta p \cdot D_0^3}{\Delta \rho \cdot g \cdot R^2}}$$

где  $\Delta p$  – перепад давления, Па.

И, кроме того, величину безразмерного критерия коалесценции в поровых каналах КС:

$$\chi = \frac{L^2 \cdot \Delta \rho \cdot g \cdot R^2}{\Delta p \cdot D_0^3 \cdot (1 + t_2 / t_1)}$$

для КС типа КУ-2-8  $\chi \geq 0,14$ .

Приведенные математические зависимости позволяют также прогнозировать максимальную очистную способность КС. Для конечной концентрации НП ( $C_{кон}$ ) зависимость имеет вид:

$$C_{кон} = C_0(1 - \eta), \quad (3)$$

где  $\eta$  – коэффициент, характеризующий эффективность коалесценции, то есть учитывающий влияние организованной среды. Запишем выражение для очистной способности модифицированного КС с учетом приведенной выше зависимости:

$$\varphi = 1 - \frac{C_{кон}}{C_0} = 1 - \frac{C_0(1 - \eta)}{C_0} = \eta$$

Поскольку  $\eta \leq 1$ , то в рассматриваемом случае конечная очистная способность  $\varphi$  модифицированного КС удовлетворяет неравенству  $\varphi \leq \eta$ .

Раскроем содержание коэффициента  $\eta$  для  $L < L_{min\ opt}$ . С этой целью было составлено уравнение материального баланса НП в поровом канале КС:

$$D_0^2 \cdot L_{min\ opt} \cdot C_0 - D_0^2 \cdot L \cdot \eta \cdot C_0 = D_0^2 \cdot L_{min\ opt} \cdot C_{кон}$$

После приведения подобных и сокращения постоянных членов получили:

$$C_{кон} \cdot L_{min\ opt} = C_0 (L_{min\ opt} - L \cdot \eta).$$

Отсюда:

$$C_{кон} = C_0 \left(1 - \frac{L}{L_{min\ opt}} \cdot \eta\right). \quad (4)$$

Сравнив выражения (3) и (4), получили:

$$\eta = \frac{L}{L_{min\ opt}}, \quad L < L_{min\ opt}. \quad (5)$$

Таким образом, с учетом (5) конечная очистная способность должна удовлетворять неравенству:

$$\varphi \leq \frac{L}{L_{min\ opt}}. \quad (6)$$

Подставив в (6) значение  $L_{min\ opt}$  получили:

$$\varphi \leq \frac{3}{8} \cdot \sqrt{\frac{\Delta\rho \cdot g \cdot R^2}{\Delta\rho \cdot D_3^3 \cdot (1 + t_2/t_1)}} \cdot L, \quad (7)$$

где  $L < L_{min\ opt}$ .

Как видно из (7), конечная очистная способность КС будет тем выше, чем выше температура среды, больше радиус НК, меньше  $D_3$  и перепад давления  $\Delta\rho$ .

Кроме этого, анализ дисперсного состава НП на входе и выходе из коалесцирующего устройства показал, что при использовании не модифицированного КС, существенно возрастает количество мелкодисперсных НК (рис. 4, кривая 1) по сравнению с имеющимися исходной НСВ, а при использовании модифицированного КС их содержание значительно ниже (кривая 3).

Такое можно объяснить влиянием ступенчатости процесса коалесценции на поверхности не модифицированного катионита и изменением физико-химических характеристик пограничного слоя воды вследствие наличия на границе раздела фаз макромолекул ПЭ. При этом разрыв водной пленки трансформируется в растекание, что в свою очередь снижает энергию коалесценции частиц нефти на поверхности КС.

Для перспективных конструктивных решений при создании коалесци-

рующих элементов на основе математического моделирования движения НК в коалесцирующем канале определены оптимальные условия процесса коалесценции. Исходя из полученных результатов предложено конструктивное решение перспективных очистных устройств, рис. 5.

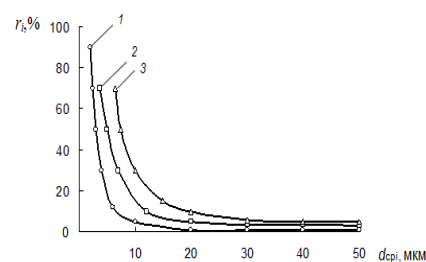


Рис. 4. Характеристика дисперсного состава НСВ до и после очистки: 1 – кривая, характеризующая дисперсный состав НСВ после КС; 2 – перед подачей на очистку; 3 – после очистки на модифицированном КС.

Fig.4 The characteristics of disperse structure of the oily water before and after cleaning: 1 –The curve that characterizes disperse structure of the oily water after coalescing sorbent ; 2 –before serving to cleaning up; 3 – after cleaning up on the modified coalescing sorbent.

Работа данного устройства осуществлялась следующим образом. Исходная НСВ посредством патрубка 12 подавалась в верхнее основание 10 корпуса 14 и через распределительные устройства 6, отверстия 13 в верхней промежуточной плите 5, щелевые колпачки 3 поступала на КС, где происходило отделение НП с помощью сорбционно-коалесцирующего воздействия на НСВ. Укрупнившиеся НК гравитационно всплывали в нефтесборник 7, образованный верхним основанием 10 и сеткой 11, откуда с помощью лейки 8 и патрубка 9 выводились за пределы очистного устройства. Очищенная вода, после прохождения щелевых колпачков 3 и отверстий 13 в нижней промежуточной плите 2, через патрубок 1 выводилась из устройства. С помощью патрубков 16, 9 осуществлялось про-

мывания фильтрующего устройства обратным потоком воды.

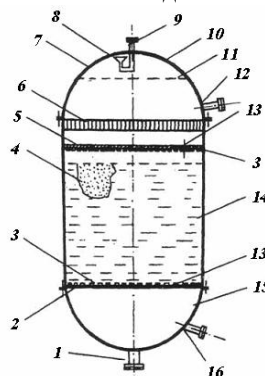


Рис. 5. Устройство, реализующее нанотехнологию очистки НСВ: 1 – патрубок вывода очищенной воды; 2 – нижняя промежуточная плита; 3 – щелевые колпачки; 4 – загрузка; 5 – верхняя промежуточная плита; 6 – распределитель потока; 7 – нефтесборник; 8 – воронка; 9 – патрубок отвода нефтепродуктов; 10 – верхнее основание; 11 – сетка; 12 – патрубок подвода воды; 13 – отверстия; 14 – цилиндрический корпус; 15 – нижнее основание; 16 – патрубок подвода промывочной воды.

Fig.5 A device that implements the nanotechnology of cleaning oily water 1– the pipe for cleared water output; 2 – lower intermediate plate; 3 – Slotted Caps; 4 – download; 5 – upper intermediate plate; 6 – Flow distributor; 7 – petro-collection; 8 – funnel; 9 – the pipe for water drainage; 10 – top basis; 11 – grid; 12 – the pipe for water supply; 13 – holes; 14 – cylindrical body; 15 – lower basis; 16 – the pipe for rinsing water supply.

Сравнительные характеристики очистной способности КС приведены в таблице 2. Как видно из таблицы снижение концентрации нефтепродуктов в очищенной воде всегда больше при использовании модифицированного КС, по сравнению с не обработанным.

$K_{p1}$ ,  $K_{p2}$  – коэффициенты разделения;  $K_{p1} = 0,0084$ ,  $K_{p2} = 0,0065$  – усредненные величины;  $C_{вход}$ ,  $C_{вых}$  – концентрация НП соответственно на входе и выходе сорбционно-коалесцирующего фильтра с исследованными КС.

Таблица 2. Сравнительная характеристика очистной способности устройства, реализующее нанотехнологию очистки НСВ с исследованными КС

Table 2. Comparative characteristics of the cleansing qualities of the device that implements nanotechnology treatment oily waters studied with КС.

№	τ, ч	КС			Модифицированный КС		
		$C_{вход}$ мг/дм <sup>3</sup>	$C_{вых}$ мг/дм <sup>3</sup>	$K_{p1}$	$C_{вход}$ мг/дм <sup>3</sup>	$C_{вых}$ мг/дм <sup>3</sup>	$K_{p2}$
1	0,5	35	0,2	0,0057	37	0,2	0,0054
2	2	37	0,2	0,0054	35	0,1	0,0029
3	4	38	0,2	0,0052	37	0,2	0,0054
4	6	35	0,2	0,0061	34	0,2	0,0059
5	8	34	0,2	0,0059	38	0,3	0,0079
6	10	40	0,3	0,0075	37	0,3	0,0081
7	12	38	0,3	0,0079	36	0,1	0,0028
8	14	37	0,3	0,0081	34	0,2	0,0059
9	16	38	0,4	0,0105	31	0,2	0,0065
10	18	33	0,4	0,0121	39	0,2	0,0051
11	20	39	0,4	0,0094	34	0,3	0,0088
12	22	39	0,4	0,0103	32	0,2	0,0063
13	24	37	0,3	0,0081	38	0,3	0,0079
14	26	36	0,3	0,0083	37	0,3	0,0081
15	28	38	0,4	0,0105	36	0,3	0,0083
16	30	39	0,5	0,0128	35	0,3	0,0086

Испытание разработанного устройства (рис.5) на станции очистки нефте содержащих вод дало положительные результаты, что и подтвердило возможность его широкого использования в условиях хозяйственной деятельности.

#### ВЫВОДЫ

1. В статье определены физико-химические условия эффективного разделения НСВ методом коалесценции, представлены модифицированные КС и оборудование технологических схем очистки нефте содержащих вод для защиты водоемов от загрязнений.

2. Повышение эффективности разделения НСВ было достигнуто за счет формирования организованной среды в межфазных пограничных слоях КС, модифицированного полиэлектролитом.

3. Методом математического моделирования поведения капель НП в поровом канале КС определены условия эффективной реализации процесса коалесценции, характеризующиеся величиной безразмерного критерия,  $\chi \geq$



0,14. Найдены оптимальные геометрические размеры КС для разделения НСВ; установлена возможность прогнозирования его максимальной очистной способности в зависимости от характеристик НСВ; определен их дисперсный состав.

4. Проведен сравнительный анализ дисперсного состава НСВ перед поступлением их на КС и после очистки. Установлено, что при использовании модифицированного КС по сравнению с исходным КС вероятность коалесценции нефтепродуктов существенно увеличивается (возрастает количество нефтяных частиц больших размеров), при этом степень очистки НСВ повышается на 20 %. Разработанное фильтрующее устройство с модифицированным КС испытано в комплексной технологической схеме станции очистки нефтесодержащих вод.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Кулалаева Н. В. 2006 Интенсификация коалесценции нефтепродуктов при выделении из технологических сточных вод / Н. В. Кулалаева, В. А. Михайлюк // Збірник наукових праць НУК. – Миколаїв: НУК., – № 6 (411). 130–138.
- А. М. Царенко 2003 Межрегиональные проблемы экологической безопасности: сб. трудов симпоз. / под ред. и Л. Г. Филатова. – Сумы: Довкілля., – 114.
- Михайлюк В. О. 2004 Обгрунтування перспективних технологічних схем суднових систем очищення нафтовмісних вод / В. О. Михайлюк // Зб. наук. праць НУК. – Миколаїв: НУК., – № 6 (339). 67–73.
- Михайлюк В. А. 2004 Совершенствование элементов технологических схем очистки сточных нефтесодержащих вод / В. А. Михайлюк // Весник БГТУ им. Шухова В. Г. – Ч. 4., № 8. 220–223.
- Истомин В. И. Предотвращение загрязнения моря нефтью при эксплуатации судов: учебн. пособ. / Истомин В.И.– Севастополь: СевНТУ, 2003. – 100 с.
- Кулалаева Н. В. 2009 Повышение эффективности очистки ВНЭ формированием организованной среды в межфазных пограничных слоях коалесцентоов / Н. В. Кулалаева // Химия и технология воды. – 31, № 1. 18–29.
- Кулалаева Н. В. 2006 Особенности глубокой очистки нефтесодержащих сточных вод / Н. В. Кулалаева, А. Н. Чеботарев, В. А. Михайлюк [и др.] // Вісник Одеського Національного університету. – Т. 11, Вып. 2. Хімія. 121–129.
- Пат. 56441 Україна, МПК<sup>7</sup> В 01 D 39/08. Матеріал для розділення й очищення незмішуваних рідин / Кулалаєва Н. В., Михайлюк В. О.; заявник і патентотримувач НУК ім. адм. Макарова. – № 2002043518; заявл. 26.04.2002; опубл. 15.05.2003. Бюл. № 5.
- Седлухо Ю. П. 2001 Механизм разделения эмульсии типа «масло в воде» методом контактной коалесценции / Ю. П. Седлухо // Вода и экология: проблемы и решения. – № 1. – 24–32.
- Тихомиров Г. И. 2003 Физическое моделирование процесса разделения нефтеводяных смесей в коалесцентной ступени очистки на основе зернистой загрузки из полимерных материалов / Г. И. Тихомиров // Судостроение. – № 5. 37–41.
- Пат. 54060 Україна, МПК<sup>7</sup> В 01 D 17/00, С 02 F 1/40. Спосіб очищення нафтовмісних вод і сепаратор для його здійснення / Кулалаєва Н. В., Михайлюк В. О.; заявник і патентотримувач НУК ім. адм. Макарова. – № 2002043540; заявл. 26.04.2002; опубл. 17.02.2003. Бюл. № 2.
- Вплив умов одержання на гідрофільність високодисперсного пірогенного кремнезему / І. Ф. Миронюк, Є. П. Воронін, Є. М. Пахлов [та ін.] // Укр. хім. журн. – 2002. – Т. 66, № 10. 81–83.
- Драгинский В. Л. 2000 Повышение эффективности реагентной обработки воды на водопроводных станциях / В. Л. Драгинский, Л. П. Алексеева // Водоснабжение и санитарная техника. – № 5. 11–15.
- Сергеева И. П., 2003 Исследование свойств гидрофобных поверхностей методом капиллярной электрокинетика / Ермакова Т. Б., Соболев В. Д. [и др.] //

Коллоидный журнал. – Вып. X, ч. 3. 49–52.

15. Пат. 5769 Україна, МПК<sup>7</sup> В 63 С 7/06. Спосіб евакуації об'єктів з водних глибин / Михайлюк В. О., Кулалаєва Н. В.; заявник і патентоотримувач НУК ім. адм. Макарова. – № 20040806856; заявл. 16.08.2004; опубл. 15.03.2005. Бюл. № 3.

16. Харлов А. Е. 2002 Роль химической модификации в управлении поверхностно-активными свойствами желатины / Магдасси Ш., Камышный А. [и др.] // Вестн. Моск. ун-та. – Т. 43, № 1. 38–43.

17. Тарасевич Ю. И. 2000 Современное состояние исследований в Украине в области химии поверхности, адсорбции и ионного обмена / Ю. И. Тарасевич // Укр. хим. журн. – Т. 66, № 9. 27–36.

18. Мелехов И. В. 2002. Тенденции развития нанохимии / И. В. Мелехов // Журн. Всерос. хим. общ. им. Д. И. Менделеева. — Т. XLVI, № 5. 7–14.

19. Штыков С. Н. 2002. Химический анализ в нанореакторах: основные понятия и применение / С. Н. Штыков // Журнал аналит. химии. – Т. 57, № 10. 1018–1028.

20. Штыков С. Н. 2000. Организованные среды – стратегия, основанная на принципах биоподобия в аналитической химии / С. Н. Штыков // Вісник ХНУ. – № 495, Вип. 6 (29). 9–14.

21. Takashi Masadome. 2003. Use of marker ion and cationic surfactant plastic membrane electrode for potentiometric titration of cationic polyelectrolytes / Takashi Masadome, Toshihiko Imato // Talanta. – 60. № 4. 663–668.

22. Н. В. Чураев 2004. Адсорбция катионного полиэлектролита на кварце из водного раствора фонового электролита при pH 3 // В. Д. Соболев, Т. Б. Ермакова [и др.] // Коллоидный журнал. – Т. 66, № 3. 425–427.

23. Ю. Селезнёв 2007. Технология проектирования изделий из волокнистых композиционных материалов // Ю. Селезнёв, Д. Бабенко, Г. Иванов, П. Полянский, Мотрол № 9А – 222

24. А. Шептилевский 2008. Построение модели сферической оболочки содержащей пузырьки газа в жидкости с учётом волновых явлений возникающих в жидкости // А. Шептилевский, Мотрол № 10 В – 256

## RESEARCH OF APPLICATION OF NANOTECHNOLOGY TO CLEAN OILY WATER

**Abstract.** The article is devoted to research features of using of nanotechnology of cleaning up oily water by the way of forming organized environment in the system of “oily water - coalescing sorbent, modified polymeric cationic surfactant” at the surface of the sorbent of coalescing type.

**Key words:** water purification, organized environment, polyelectrolyte, coalescing sorbent, mineral oil.