

ХІМІЯ. ХІМІЧНА, БІОЛОГІЧНА ТА ХАРЧОВІ ТЕХНОЛОГІЇ

УДК. 628.322; 661.43

Т.Вітенько, канд.техн.наук; О.Лясота

Тернопільський державний технічний університет імені Івана Пулюя

СПРОЩЕНИЙ МЕТОД ВИЗНАЧЕННЯ КОНЦЕНТРАЦІЇ НАФТОПРОДУКТІВ У СТІЧНИХ ВОДАХ

В роботі проведено огляд існуючих методів визначення концентрації нафтопродуктів у стічних водах, представлений спрощений метод експериментального визначення концентрації нафтопродуктів за електропровідністю емульсії, описаний прилад для здійснення запропонованого методу і подано результати досліджень.

Умовні позначення

- C** - концентрація нафтопродуктів в емульсії, г/л;
- V** - об'єм емульсії, л;
- n** - кількість крапель нафтопродукту в емульсії заданого об'єму;
- R** - опір емульсії, кОм;
- M** - маса нафтопродуктів в емульсії, г.

Нафта – це сировина для отримання палива, машинного мастила, а також для синтезу великої кількості хімічних продуктів: полімерних матеріалів, пластмас, синтетичних волокон, спиртів тощо. Переробка нафти складається з різних технологічних процесів. У всіх цих процесах утворюються стічні води, забруднені нафтопродуктами. Зокрема, стічні води утворюються на окремих установках нафтохімічних виробництв, насосних станціях, в резервуарних парках їх поповнюють дощові стоки з території підприємств, стоки від миття виробничих майданчиків.

На нафтопереробних заводах паливного типу в водойми скидається 0,2-0,3 м³ стічних вод на 1т переробленої нафти, на заводах паливно-мастильного профілю - 0,4-0,6 м³/т. Відводять ці стоки за допомогою двох систем каналізації. До першої належать стоки після охолодження апаратури, миття підлоги виробничих приміщень, після конденсаторів та інші. В стоках першої системи міститься біля 3 г/л нафтопродуктів.

Друга система включає мережу зі спорудами, для локальної очистки стічних вод, що містять в середньому 5 г/л нафтопродуктів.

Очистка таких стоків включає: механічну - від грубодисперсних домішок, фізико-хімічну та біологічну [1]. Якість стічної води, що поступає на певні стадії очистки повинна постійно контролюватись. Для цього поряд з іншими показниками визначають концентрацію нафтопродуктів у стоках за допомогою колонкової хроматографії, ваговим, спектрофотометричним способами тощо.[2].

В більшості регіонів України, санепідемстанції та інші природоохоронні органи використовують стандартний гравіметричний метод, що є дуже трудомістким. На проведення аналізів затрачається до 3-х діб, до того ж, як виявилось на практиці [3], даний метод не завжди дає достовірні результати.

Відомий також метод каналної тонкошарової хроматографії, який є достатньо простим, не вимагає використання стаціонарного обладнання, його чутливість - 0,5 мг/дм³, але час проведення аналізу однієї проби води - близько 1,5 години.

Отже, вищеописані методи є довготривалими, та шкідливі для людини через необхідність використання органічних розчинників (хлороформу, гексану та ін.), які

мають наркотичні властивості, що ускладнює їх використання для експрес - аналізів при пусконаладжувальних роботах на великих пересувних станціях очистки технологічних вод від нафтопродуктів та в прикладних науково-технічних роботах з розробки нових технологій очистки нафтовмісних стоків в кавітаційних реакторах [3], електролізерах [4] та інших апаратах.

Основною метою даної роботи є розробка безреагентного фізико-хімічного методу спрощеного аналізу концентрації нафтопродуктів, який доцільно використовувати в прикладних науково дослідних роботах по виявленню основних ефектів нових технологій очистки, для масових експериментів, та розробки інженерних методів розрахунку кінетики електрохімічних процесів. В основу описаного в роботі методу покладено результати досліджень залежності питомої електропровідності емульсії (вода –нафтопродукт) від концентрації нафтопродуктів.

Для точних або арбітражних вимірювань електропровідності рідин у фізичній хімії використовують міст Кольрауша постійного струму, з конденсаторами або міст змінного струму з генератором звукової частоти [4]. При цьому застосовують платинові електроди. Крім того, якщо діаметри електродів менші від діаметра ємності з розчинами, то необхідно вводити константу, яка враховує відхилення силових ліній електричного поля на межах електродів від паралельних.

Досліди по визначенню питомої електропровідності емульсій рідина – нафтопродукт виконувались на приладі (рис 1), в якому діаметри електродів 2 відповідали внутрішньому діаметру $d_{вн}$ скляної трубки 1.

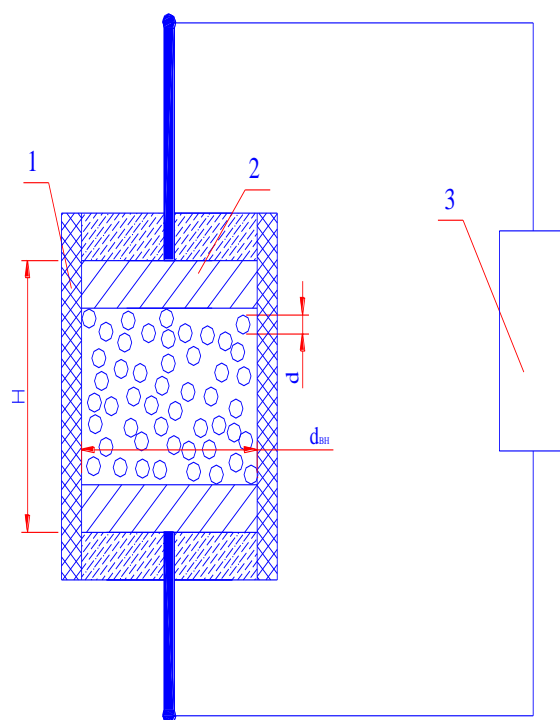


Рис. 1. Схема приладу для вимірювання питомої електропровідності емульсії:
1 - трубка скляна; 2-електроди; 3 - міст Кольрауша.

Результати експериментів показали, що основні забруднювачі (мастила, дизельне паливо, бензин) практично не розчиняються у воді, а утворюють емульсії у вигляді кульок $d = 5 - 10$ мкм [3], оскільки нафтопродукти є сумішшю діелектричних рідин у воді. Отже вони утворюють нерозчинну фазу у вигляді дисперсних частинок – крапель. Тоді залежно від їх кількості у воді електропровідність останньої буде змінюватись, а саме: зменшуватись з ростом концентрації нафтопродуктів (діелектричних крапель більше, відстань між ними менша, умови протікання електричного струму через воду гірші).

Проведені нами експерименти добре підтверджують таку залежність див. рис 2. Цим явищем можна скористатись для швидкого визначення концентрації нафтопродуктів у воді. Якщо прийняти нафтові краплі за кульки з діаметром d , а площу суцільної фази, яку вони утворюють за f , то в об'ємі V досліджуваної суміші є n кульок нафтопродуктів діаметром d і густиною ρ , загальна маса M яких становитиме:

$$M = \frac{\pi \cdot d^3}{6} \cdot \rho \cdot n. \quad (1)$$

При цьому концентрація нафтопродуктів в емульсії:

$$C = \frac{M}{V} = \frac{\pi \cdot d^3 \cdot \rho}{6 \cdot V} \cdot n; \quad (2)$$

звідки

$$n = \frac{6 \cdot C \cdot V}{\pi \cdot d^3 \cdot \rho}. \quad (3)$$

Площа електропровідної суцільної фази f (m^2), через яку може протікати електричний струм силою I (A), є різницею між площею поперечного перерізу скляної трубки F та площею перерізу всіх (n_1) кульок нафти в ньому F_k :

$$F = \frac{\pi \cdot d_{ен}^2}{4}; \quad F_k = n_1 \frac{\pi \cdot d^2}{4};$$

$$f = F - F_k = \frac{\pi}{4} \cdot (d_{ен}^2 - n_1 \cdot d^2). \quad (4)$$

Кількість кульок n в об'ємі V можна визначити з рівняння (5)

$$n = n_1 \cdot \frac{H}{d}. \quad (5)$$

Підставивши значення n_1 та n з рівнянь (3) і (5) в рівняння (4), отримаємо площу f :

$$f = \frac{\pi}{4} \cdot \left(d_{ен}^2 - n \frac{d^3}{H} \right) = \frac{\pi \cdot d_{ен}^2}{4} \cdot \left(1 - 1,5 \frac{c}{\rho} \right). \quad (6)$$

Позначимо $\frac{\pi \cdot d_{ен}^2}{4} = a$; $\frac{1,5}{\rho} = b$, тоді

$$f = a(1 - b \cdot c).$$

Із закону Ома $I = \frac{U}{R}$ та відомих співвідношень $R = \rho \cdot \frac{H}{f}$; $\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{H}{R \cdot f}$,

(де ρ - питомий опір Ом·м) та враховуючи рівняння (6), отримаємо:

$$\sigma = \frac{H}{R \cdot a \cdot (1 - b \cdot C)} = \frac{I}{U} \cdot \frac{H}{a \cdot (1 - b \cdot C)}. \quad (7)$$

Це рівняння дає змогу визначити концентрацію нафтопродуктів C при відомих: питомій електропровідності σ , опору R емульсії або відношенні сили струму I до напруги U , рівняння (8).

$$C = \frac{1}{b} - \frac{H}{a \cdot b \cdot \sigma \cdot R} \quad (8)$$

або

$$C = \frac{1}{b} - \frac{H \cdot I}{a \cdot b \cdot \sigma \cdot U}. \quad (9)$$

З рівнянь (8) та (9) видно, що необхідно побудувати експериментальну залежність концентрації емульсії від її електропровідності, $C = \Phi\left(\frac{I}{U}\right)$;

Досліди проводились на технічній воді з домішками нафтопродуктів та на стоках. В зв'язку з тим, що на очистку поступає вода з вмістом нафтопродуктів 3-5 г/л,

досліджувалась вода з вмістом нафтопродуктів від 2,5 г/л до 10 г/л, їх концентрацію визначали за стандартною методикою [2].

Для визначення електропровідності досліджуваної суміші вода – нафтопродукт її заливали в скляну трубку 1 з графітовими електродами 2, які під'єднували до моста Кольрауша за допомогою якого визначали значення опору R . Згідно з отриманими результатами, побудовано залежності $C = \Phi\left(\frac{1}{R}\right)$ (див. рис.2)

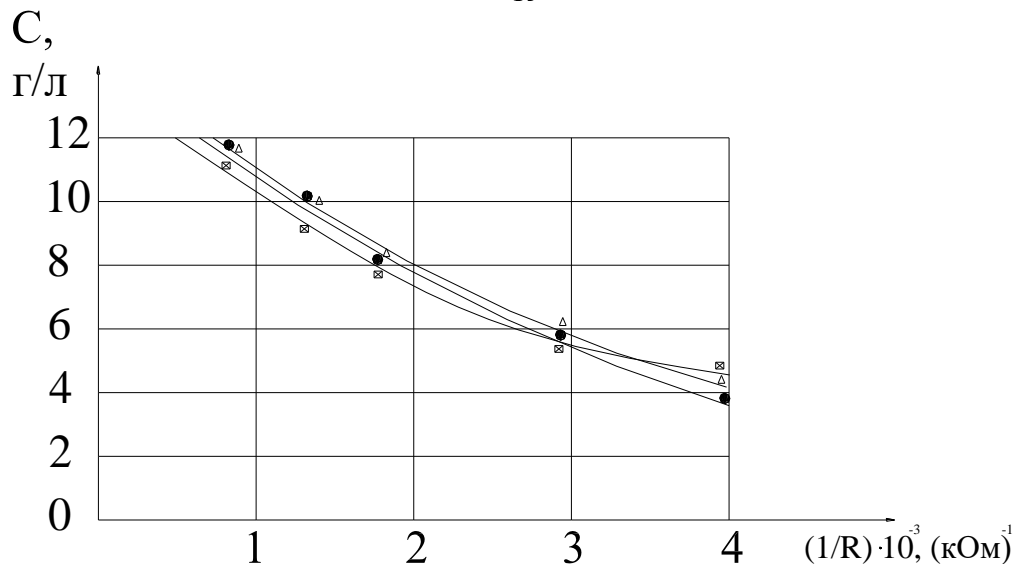


Рис 2. Залежність електропровідності емульсії від концентрації нафтопродуктів:

⊗ - технічна вода з домішками нафти; ● - стічна вода; Δ - технічна вода з домішками бензину.

Аналіз експериментально встановленої залежності між концентрацією органічних нафтових забруднень у воді і її електропровідністю показує, що можна оцінити ХСК (хімічне споживання кисню) за цими параметрами, що підтверджується результатами досліджень (див. рис.3, рис.4). Для цього визначено значення ХСК і електропровідності в певному проміжку їх найбільш поширених практичних значень, побудовано калібрувальні графіки, за якими можна швидко і досить точно визначити ХСК води, вимірявши її електропровідність.

Основними перевагами даного методу є висока оперативність контролю якості води та можливість проведення аналізу безпосередньо на об'єкті, що має вирішальне значення при пусконаладжувальних роботах на пересувних установках очистки, які можуть використовуватись у різних місцях, де якість води, що подається на очистку, не однакова і в кожному випадку виникає проблема оперативно вибрати та скерувати технологічний режим роботи блоків очисної станції для її максимально ефективної роботи.

Запропонований метод визначення концентрації нафтопродуктів за питомою електропровідністю емульсії в межах концентрацій 3-12 г/л може бути використаний для експрес - аналізів їх вмісту в стічних водах машинобудівних підприємств, автозаправок та інших об'єктів, для масових експериментів, пошукових досліджень, а за допомогою представлених математичних перетворень та графіків якості стічної води, забрудненої нафтопродуктами, можна досить швидко та просто оцінити за величиною її електропровідності.

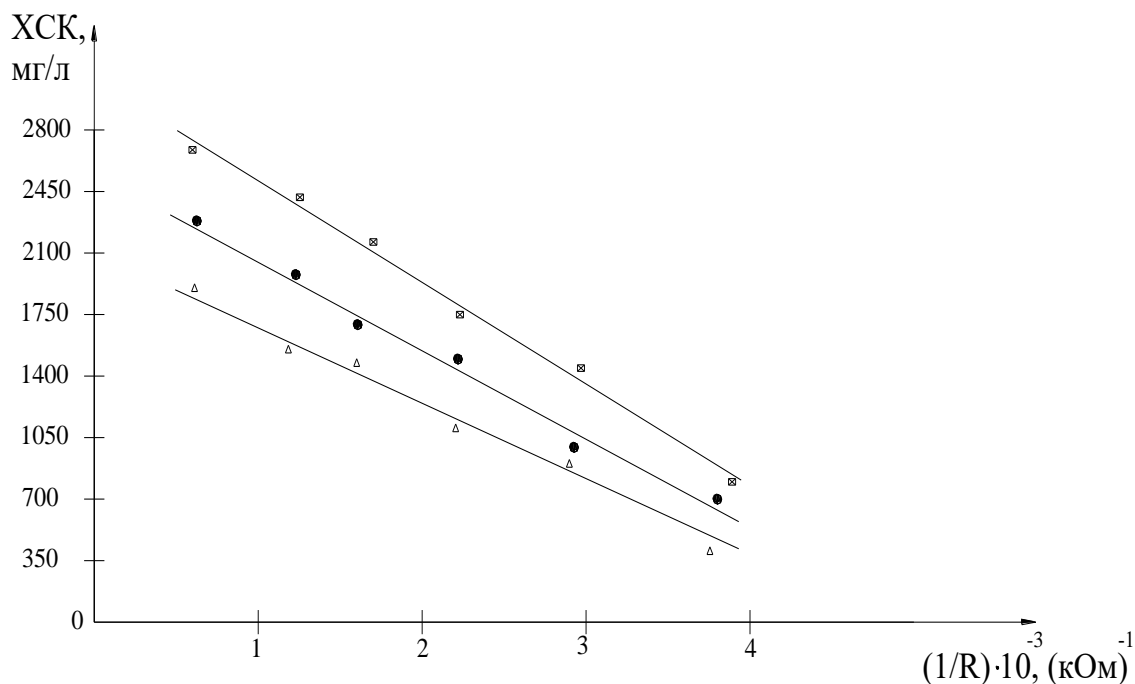


Рис.3. Залежність ХСК від електропровідності емульсії:

☒ - технічна вода з домішками нафти; ● - стічна вода; Δ – технічна вода з домішками бензину.

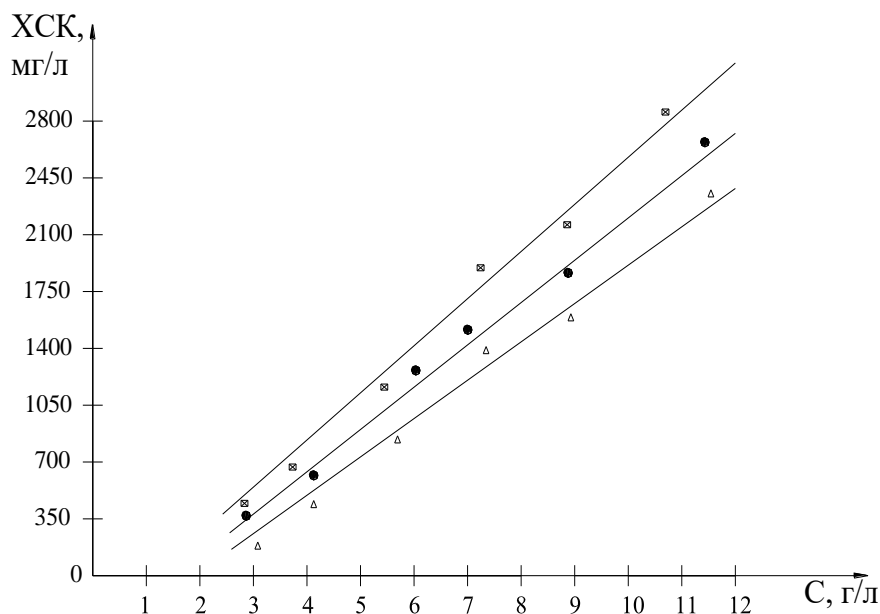


Рис 4. Залежність ХСК від концентрації нафтопродуктів:

☒ - технічна вода з домішками нафти; ● - стічна вода; Δ – технічна вода з домішками бензину.

In this article is told about the methods of concentration determination oil – products in the sewage. It was offered to use the simplification experimental determination of specific wiring emulsion. This instrument is offered for these methods. There are the results this work.

Література

1. Унифицированные технологические схемы сбора, транспорта и подготовки нефти, газа и воды нефтедобывающих районов.-Куйбышев: Гипровостокнефть, 1986.-49с.
2. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод.- Москва: Химия, 1984. - 448 с.
3. Вітенько Т.М. Інтенсифікація процесів кондиціонування води з використанням гідродинамічного кавітаційного реактора. // Дис. на здоб. вченого ступеня канд. техн. наук. –Львів,1996.–179с.
4. Костин Н.А., Кублановский В.С., Заблудовский А.В. Импульсный электролиз. – Киев: Наук. думка, 1989.-168с.

Одержано 14.02.2002 р.