

РАЗРУШЕНИЕ ТОНКОДИСПЕРСНЫХ ЭМУЛЬСИЙ "МАСЛО-ВОДА" ТУРБУЛЕНТНЫМ ПОЛЕМ ТЕЧЕНИЯ КУЭТТА

Один из источников загрязнений мирового океана – сброс нефтесодержащих вод с судов с концентрацией нефти выше 15 г/см^3 . Накопление льяльных нефтесодержащих вод на судах главным образом связано с отпотеванием корпуса судна, а также неизбежными протечками масла, топлива, воды. При этом объем накопления этих вод может составлять несколько тонн в сутки, и связан главным образом с возрастом судна. Современные судовые сепараторы нефтесодержащих вод способны устойчиво работать в режиме глубокой очистки до регламентируемой международной конвенцией MARPOL 73/78 нормы 15 г/см^3 . При этом неотъемлемым компонентом технологии тонкой очистки судового сепаратора нефтесодержащих вод является блок коалесцирующих фильтров. Малый ресурс работы фильтра и высокая его стоимость, а также отсутствие возможности фильтра к регенерации, резко снижают экономическую рентабельность технологии глубокой очистки в целом.

Низкая эффективность технологии глубокой очистки связана с частицами размера $D_0 = 1 \dots 2 \text{ мкм}$, которые из-за малой разницы плотностей ($\Delta\rho < 0,2 \text{ г/см}^3$) имеют скорость естественного дрейфа к поверхности менее 10^{-5} см/с [1]. Исключительное свойство этих частиц двигаться только по соответствующим линиям тока жидкости в сочетании с низкой объемной их концентрацией в воде ($\varphi < 10^{-4}$) сводит на нет эффективность любого механизма коагуляции. А изначальное присутствие различного типа присадок в масле и топливе лишь усиливают стабилизационные свойства эмульсии.

Таким образом, достижение эффекта глубокой очистки в судовых условиях только за счет гравитационного механизма коагуляции явно недостаточно. Резерв повышения эффективности технологии глубокой очистки может быть связан с внедрением механизма градиентной коагуляции. Данный механизм основан на вихревых интенсивностях турбулентного поля течения Куэтта [2].

Целью данной статьи является применение теории градиентной коагуляции к прямым тонкодисперсным нефтеводным системам, а также экспериментальная проверка полученных зависимостей на искусственно приготовленных (модельных) тонкодисперсных эмульсиях типа "масло-вода".

Согласно кинетической теории Смолуховского, изменение среднего диаметра каплей D во времени можно представить уравнением:

$$\frac{dD}{dt} = \frac{4}{3\pi} G \alpha \varphi D, \quad (1)$$

где φ – объемная доля дисперсной фазы; α – эффективность коагуляции в поле простого сдвига; G – осредненный градиент сдвига,

$$G = \sqrt{\varepsilon/\nu};$$

ν – кинематическая вязкость дисперсионной среды; ε – диссипация энергии в единицу времени на единицу массы среды, обусловленная ее механическим перемешиванием. Если средство перемешивания не создает области с резким перепадом давления (что справедливо для течения Куэтта), то эффект вторичного дробления для укрупнившихся частиц будет отсутствовать даже при очень высоких значениях G в зоне развитой турбулентности. Если принять во внимание, что коагуляция частиц масла обусловлена преимущественно дисперсионными силами (а это справедливо для эмульсии нефти в морской воде, где ионно-электростатические силы подавлены высокой концентрацией солей), то согласно работе [3], величина

$$\alpha = (A/18\pi\eta GD^3)^n, \quad (2)$$

где $n \sim 0,1774$; η – вязкость среды; A – константа Гамакера, которая для прямых эмульсий типа "масло-вода" составляет примерно $3 \cdot 10^{-21}$ Дж [4]. Подставляя (2) в (1) и интегрируя, получим формулу математической модели механизма градиентной коагуляции:

$$D = D_0 \left[1 + \frac{4nG\varphi\alpha_0 t}{\pi} \right]^{1/(3n)}, \quad (4)$$

где D_0 – исходный средний диаметр частиц, $\alpha_0 = \alpha(D_0)$. Как следует из полученной зависимости, обычно используемые градиенты сдвига ($G = 100 \text{ с}^{-1}$) не позволяют существенно укрупнить частицы масла за технологически приемлемое время обработки. Ситуация радикально меняется при переходе к большим значениям G , порядка $G > 10^4 \text{ с}^{-1}$. Так, в поле развитой турбулентности исходные частицы получают энергию потока, достаточную для преодоления энергетического барьера возникающего при взаимодействии двух частиц. В этом случае процесс укрупнения частиц будет осуществляться только за счет градиентного механизма коагуляции. Детальное рассмотрение теории этого вопроса приведено в работе [5].

На рис. 1 представлены расчетные зависимости отношения $I = D/D_0$ от времени обработки t для значений $G = 8000 \text{ с}^{-1}$, $\eta = 10^{-2}$ МПа·с., $A = 3 \cdot 10^{-21}$ Дж, $\varphi = 10^{-4}$, $D_0 = 0,5; 1,0; 2,0$ мкм. Как следует из

приведенных на рис. 1 графиков, за 3 ... 4 мин обработки размер частиц эмульсии можно увеличить с 0,5 ... 2,0 мкм до 10 ... 20 мкм. В конечном результате это дает примерно 100-кратное увеличение скорости дрейфа частицы к поверхности таких эмульсий.

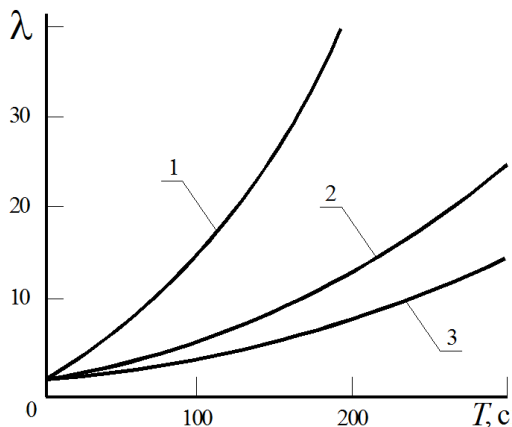


Рис. 1. Относительное увеличение среднего диаметра капель эмульсии $\lambda = D/D_0$ от времени обработки t при $\phi = 10^{-4}$, $G = 8 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$, $A = 3 \cdot 10^{-21} \text{ Дж}$, $\eta = 1 \text{ МПа} \cdot \text{с}$: 1 – $D_0 = 0,5 \text{ мкм}$; 2 – $D_0 = 1,0 \text{ мкм}$; 3 – $D_0 = 2,0 \text{ мкм}$

Экспериментальная проверка полученной математической модели градиентной коагуляции проведена на лабораторной установке, в которой неоднородное гидродинамическое поле создавалось с помощью дисков, вращающихся в щелевой камере со скоростью, обеспечивающей значения $G = 8000 \text{ с}^{-1}$. В качестве модельных систем использовались эмульсии вазелинового, машинного и оливкового масел в 0,1 М водном растворе NaCl, которые получены путем ультразвукового диспергирования 0,1 мл масла в 100 мл дистиллированной воды в течении 4 мин с последующим разбавлением 0,9 л дистиллята. Требуемое количество NaCl добавляли непосредственно перед гидродинамической обработкой, которая осуществлялась в течении времени $t = 66 \text{ с}$.

На рис. 2 представлены интегральные функции распределения частиц эмульсии по диаметрам $F = F(D)$ до и после гидродинамической обработки, полученные путем статистической обработки микрофотографий образцов. Полученные смешения $\lambda = D_{0,5}/D_0$ функций распределения на уровне $F = 0,5$ оказались в диапазоне 1,73 – 2,29, что вполне соответствует рассчитанным по формуле (4) значениям. При этом надо учесть, что в соответствии с методикой приготовления мо-

дельных эмульсий исходная объемная концентрация нефти в воде составляла $\varphi = 10^{-4}$, а доля частиц, размер которых находится в диапазоне $D(F=0,25) - D(F=0,75)$, составила порядка 30 %. Последнее обстоятельство следует учитывать, так как согласно [3] величина α принимает максимальное значение в случае коагуляции частиц близких размеров.

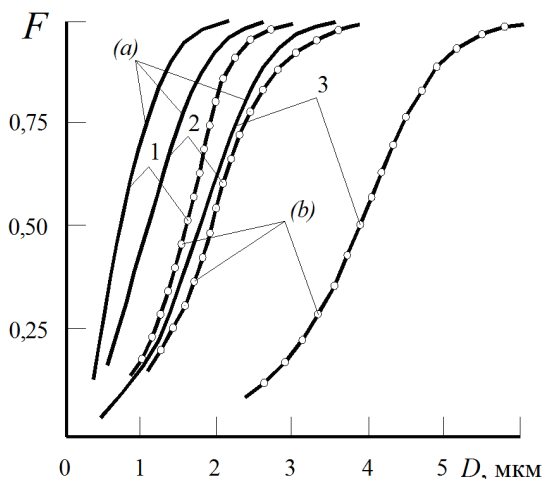


Рис. 2. Интегральные функции распределения частиц M/B-эмульсий при $G = 8 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$, $t = 66 \text{ с}$, $\varphi < 5 \cdot 10^{-5}$ до (a) и после (b) гидродинамической обработки маслом: 1 – машинное; 2 – оливковое; 3 – вазелиновое

На рис. 3 представлены зависимости $\alpha(a, H)$, где $a = D_2/D_1$ – отношение диаметров сталкивающихся частиц, $H = A/18\pi\eta GD^3$, рассчитанные по данным [3]. Как следует из рисунка, при α ($\alpha = 0,5$) примерно в 3 раза меньше своего максимального значения $\alpha(1)$ [1]. Таким образом, частицы периферийных участков спектра слабо влияют на процесс градиентной коагуляции. На смещение спектра в области $F_{0,5}$ влияет только объемная доля частиц среднего размера.

Таким образом, теоретически обоснована и экспериментально подтверждена возможность более чем 10-ти кратного увеличения размера частиц разбавленных тонкодисперсных эмульсий "масло-вода" в турбулентном поле течения Куэтта при значениях градиента сдвига $G = 10^4 \text{ с}^{-1}$. Другими словами, предлагаемый метод позволяет вывести тонкодисперсную фазу частиц из объема эмульсии путем градиентной коагуляции за технологически приемлемое время ее обработки.

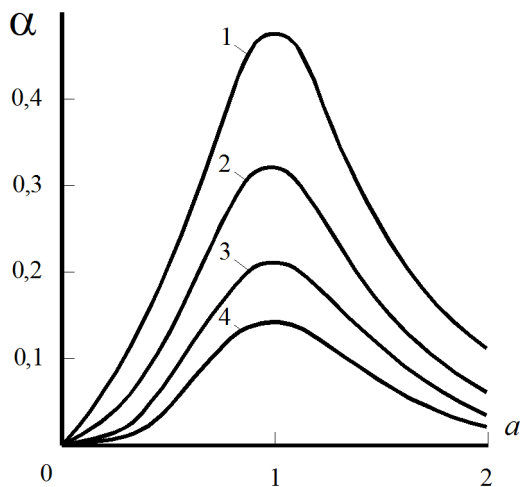


Рис. 3. Зависимость эффективности коалесценции частиц эмульсии в поле простого сдвига от отношения их диаметров $a = D_1/D_2$ при значениях безразмерного параметра $H = A/18\pi\eta GD_1^3$: 1 – 10^{-2} ; 2 – 10^{-3} ; 3 – 10^{-4} ; 4 – 10^{-5}

Практическая ценность предлагаемого метода состоит в универсальности его применения. Так метод применим к любым гетерогенным коллоидным системам, особенно там, где другие методы малоэффективны. При этом качество очистки не связано с исходным уровнем стабилизации эмульсии. В метод заложена высокая удельная производительность технологии очистки. Простота конструкции и легкость сервисного обслуживания определяют экономическую рентабельность метода в целом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рященко Б.П. Разрушение тонкодисперсной фазы нефтеводных эмульсий гидродинамическим полем // Судовые энергетические установки: науч.-техн. сб. – 2009. – Вып. 24. – Одесса: ОНМА. – С. 105 – 111.
2. Рященко Б.П. Анализ процесса глубокой очистки льяльных вод судов с учетом теории турбулентности // Судовые энергетические установки: науч.-техн. сб. – 2009. – Вып. 23. – Одесса: ОНМА. – С. 68 – 73.
3. Adler P.M. Heterocoagulation in Shear Flow // J. Colloid and Interface Sci. – 1981. – 83. №1. – P. 106 – 115.
4. Visser J. On Hamaker Constants//Adv. Colloid and Interface Sci. –

1972. – 3, № 2. – Р. 331 – 363.

5. Рященко Б.П. Анализ процесса глубокой очистки льяльных вод судов с учетом кинетической теории гетерокоагуляции ДЛФО // Судовые энергетические установки: науч.-техн. сб. – 2011. – Вып. 27. – Одесса: ОНМА. – С. 51 – 57.