УДК 629.12.03

ИСТОМИН В. И., канд. техн. наук, доцент, Севастопольский национальный технический университет, г. Севастополь, Украина

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ НЕФТЕСОДЕРЖАЩИХ ВОД

На основе теоретического и экспериментального исследования процесса очистки нефтесодержащих вод в объеме гранулированной загрузки разработана математическая модель, которая позволяет эксплуатировать сепарационные установки в оптимальном режиме и повысить качество очистки нефтесодержащих вод.

On the basis of theoretic and experimental investigations of purity process of oil-content waters in granular filler volume elaborated mathematic model, which allow to use purifying installations in optimum regime and to

Общая постановка проблемы и ее связь с научно-практическими задачами

Проблема предотвращения загрязнения моря нефтью выдвинулась в последнее десятилетие в число важнейших задач человечества. Особенно остро стоит вопрос глубокой очистки судовых нефтесодержащих вод, что связано с необходимостью выполнения требований Международной конвенции по предотвращению загрязнения с судов MARPOL-73/78, согласно которым содержание нефтепродуктов в очищенных нефтесодержащих водах, сбрасываемых с судов, не должно превышать 15 млн$^{-1}$ [1]. В процессе нормальной эксплуатации энергетической установки образуются нефтесодержащие воды вследствие протечек воды и нефтепродуктов из трубопроводов, арматуры, теплообменных аппаратов, насосов, при ремонте. Кроме того, нефтесодержащие воды образуются при промывке двигателей машин, топливных масляных танков, а также в результате аварийных протечек [1].

Обзор публикаций и анализ нерешенных проблем

Существующие в настоящее время сепарационные установки для очистки нефтесодержащих вод, как правило, не удовлетворяют современным требованиям. Одни не обеспечивают необходимого качества очистки, другие имеют малый ресурс работы и большие габариты, третьи сложны в изготовлении и эксплуатации [2]. Большими возможностями повышения эффективности работы обладают коалесцирующие элементы, имеющие нежесткую структуру, к которым можно отнести фильтры с гранулированной коалесцирующей загрузкой.

Цель исследований

Исследование очистной способности сепарационной установки с гранулированной коалесцирующей загрузкой, которая позволяет производить регенерацию фильтрующей загрузки в режиме псевдоожижения гранул без разборки и замены фильтроэлемента, а также разработка математической модели процесса очистки нефтесодержащих вод в объеме гранулированной загрузки.

Результаты исследований

Для исследования процесса очистки нефтесодержащих вод в объеме гранулированной загрузки запишем уравнение движения капли нефтепродукта в объеме гранул:

$$m\frac{d\overline{U}}{dt} = \overline{F}_{п} + \overline{F}_{с} + \overline{F}_{у} + \overline{F}_{ад} + \overline{F}_{м} + \overline{F}_{э} + \overline{F}_{в}$$

, (1)

где m – масса частицы дисперсной фазы нефтеводяной эмульсии; $\overline{U}$ – скорость движения частицы дисперсной фазы нефтеводяной эмульсии; $\overline{F}_п$ – подъемная сила; $\overline{F}_с$ – сила гидравлического сопротивления движению частицы дисперсной фазы нефтеводяной эмульсии; $\overline{F}_у$ – сила гидравлического увлечения капли нефтепродукта потоком эмульсии; $\overline{F}_{ад}$ – сила адгезионного взаимодействия капель нефтепродукта с гранулами загрузки; $\overline{F}_м$ – сила межмолекулярного притяжения; $\overline{F}_э$ – сила электростатического отталкивания; $\overline{F}_в$ – сила взаимодействия капель нефтепродукта с гранулами.

Учитывая, что плотность нефтепродуктов меньше плотности воды, на каплю будет действовать подъемная сила:

$$F_п = \frac{1}{6}\pi d^3 \Delta\rho g$$

, (2)

где $\Delta\rho$ – разность плотностей воды и нефтепродуктов, кг/м^3; d – диаметр капли нефтепродукта, м.

Сила сопротивления воды, действующая на медленно движущееся тело шарообразной формы определяют по формуле Стокса [2]:

$$F_с = -3\pi\mu_в d \cdot U_н$$

, (3)

где $\mu_в$ – динамическая вязкость воды, Па·с; d – диаметр капли нефтепродукта, м; $U_н$ – скорость капли нефтепродукта, м/с.

Эта формула справедлива для чисел Рейнольдса Re < 1, при этом предполагается, что тело движется в жидкости неограниченного объема.

При движении в воде не твердого тела, а капли нефтепродукта, формула Стокса может быть записана с учетом динамической вязкости нефтепродукта $\mu_н$, образующего каплю:

$$F_с = -\pi\mu_в d U_н \frac{-2\mu_в + 3\mu_н}{\mu_в + \mu_н}$$

, (4)

Силу сопротивления, которая действует со стороны воды на каплю нефтепродукта вблизи межфазной границы можно определить по следующей формуле [3]:

$$\overline{F}_с = -3\pi\mu_в d\overline{U}_н j(x)$$

, (5)

где

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

$$x = 2h/d.$$

Если x < 0,3 силу сопротивления $F_с$ определяют по формуле (5), если x $\geq$ 0,3 силу сопротивления $F_с$ определяют по формуле Стокса (3).

При фильтрации нефтесодержащих вод через слой гранул на процессы коалесценции и разделения нефтеводяной эмульсии существенное влияние оказывает сила гидродинамического увлечения капель нефтепродуктов движущимся потоком жидкости $F_у$, под воздействием которой капли нефтепродуктов приближаются к гранулам загрузки и интенсивно коалесцируют. Однако, при увеличении скорости фильтрации до значения, при котором силы инерции становятся больше сил адгезии, процесс коалесценции существенно ухудшается. Сила $F_у$ определяется градиентом давления в слое гранулированной коалесцирующей загрузки и может найдена с использованием формулы Вейсбаха-Дарси для определения потерь напора на трение по длине:

$$F_у = k\lambda \frac{l}{D}\frac{U^2}{2}\rho_н \cdot f_к$$

, (6)

где k – поправочный коэффициент, зависящий от формы капель; λ – коэффициент Дарси, учитывает потери на трение по длине; l – расчетная высота слоя гранул, м; D – гидравлический диаметр порового канала, м; U – скорость потока эмульсии в слое гранул, м/с; $\rho_н$ – плотность нефтепродукта, кг/м^3;

$f_к$ – площадь порового канала гранулированной загрузки, м^2.

При определении скорости эмульсии в слое гранул U необходимо учитывать пористость S гранулированной загрузки, определяемую как

отношение объема пор к объему фильтра, занимаемому гранулами. Кроме того, равномерность распределения пор в объеме гранулированной загрузки будет оказывать существенное влияние на

Подставляя выражения для гидравлического диаметра, площади порового канала и скорости потока эмульсии в слое гранул U в формулу (6), получим следующее выражение для силы гидродинамического увлечения капли потоком эмульсии $F_у$:

Сила адгезионного взаимодействия сферических частиц дисперсной фазы нефтеводяной эмульсии диаметром d и гранул загрузки диаметром $d_г$ может быть представлена в виде следующего выражения [2]:

$$F_{ад} = -\pi \frac{d \cdot d_г}{d + d_г} (\sigma_{ГН} - \sigma_{ГВ} - \sigma_{НВ})$$

, (9)

где d – диаметр капель нефтепродукта; $d_г$ – диаметр гранул; $\sigma_{гн}$, $\sigma_{гв}$, $\sigma_{нв}$ – поверхностное натяжение на границе гранула – нефтепродукт, гранула-вода и нефтепродукт-вода соответственно.

Нефтепродукты относятся к неполярным жидкостям с низким поверхностным натяжением, около (20…35) · 10^{-3} Н/м и смачивают практически все твердые тела. Вода с поверхностным натяжением 72, 75 · 10^{-3} Н/м относятся к неполярным жидкостям и смачиваемость ею твердых тел значительно ниже, поэтому после некоторого времени гранулы загрузки фильтра покрываются пленкой нефтепродуктов. Условия адгезии капель нефтепродуктов изменяются, $\sigma_{гн}$ становится равным $\sigma_{нн}$ – поверхностному натяжению на границе нефтепродукт-нефтепродукт, а $\sigma_{гв} = \sigma_{нв}$, так как граница раздела между гранулами и водой исчезает. Принимая во внимание, что пленка образована теми же нефтепродуктами, что и наши эмульсии $\sigma_{нн} = 0$. Тогда:

$$F_{ад} = 2\pi\sigma_{нв} \frac{d \cdot d_г}{d + d_г},$$

(10)

Учитывая, что при разделении тонкодисперсных эмульсий в зернистых фильтрах $d_г >> d$, величиной d в знаменателе можно пренебречь и формула (10) примет следующий вид:

$$F_{ад} = 2\pi\sigma_{нв} \cdot d,$$

(11)

Силы межмолекулярного притяжения и электростатического отталкивания между каплей нефтепродукта и гранулой действуют на малых расстояниях, сопоставимых с размерами атомов, и направлены в противоположные стороны. Согласно положениям современных теорий [4] при отсутствии эмульгатора между этими силами существует некоторое равновесие, поэтому при моделировании процесса разделения нефтеводяной эмульсии в слое гранул будем считать, что силы межмолекулярного притяжения и силы электростатического отталкивания между каплей нефтепродукта и гранулой компенсируют друг друга и не оказывают существенного влияния на процесс очистки нефтесодержащих вод.

На эффективность и качество очистки нефтесодержащих вод СЭУ в объеме гранулированной загрузки существенное влияние оказывают физико-химические свойства нефтеводяной эмульсии и гранулированной коалесцирующей загрузки (размер и форма гранул, высота слоя гранул, материал гранул), а также условия движения нефтеводяной эмульсии в объеме фильтра. Для учета этого влияния вводится сила взаимодействия $F_в$ частиц дисперсной фазы нефтеводяной эмульсии с гранулами коалесцирующей загрузки фильтра, которая является функцией следующих величин:

$$F_в = f(\upsilon_н, (\sigma_{гн} - \sigma_{гв} - \sigma_{нв}), d, d_{пр}, U, K_{вх}),$$

(12)

где $\upsilon_н$ – кинематический коэффициент вязкости нефтепродуктов, м²/с; $\sigma_{гн}$, $\sigma_{гв}$, $\sigma_{нв}$ – поверхностное натяжение на границе гранула-нефтепродукт, гранула-вода, нефтепродукт-вода, соответственно,

Н/м;
d – диаметр частиц дисперсной фазы нефтеводяной эмульсии, м; $d_{пр}$ – приведенный диаметр пор гранулированной загрузки, м; U – скорость потока эмульсии через слой гранул, м/с; $К_{вх}$ – объемная концентрация частиц дисперсной фазы исходной нефтеводяной эмульсии, $млн^{-1}$.

При уменьшении вязкости нефтепродуктов, как установлено автором ранее в работе [5], повышается интенсивность и скорость самого процесса коалесценции. Кроме того, с уменьшением вязкости нефтепродуктов уменьшается гидравлическое сопротивление гранулированной загрузки, поэтому насос, перекачивающий нефтесодержащие воды, меньше измельчает эмульсию, что также способствует повышению эффективности работы фильтра. Таким образом, с уменьшением вязкости $υ_н$ сила взаимодействия между частицами дисперсной фазы нефтеводяной эмульсии и гранулами загрузки увеличивается.

Сила взаимодействия между гранулами загрузки и каплями нефтепродуктов зависит от разности поверхностных натяжений на гарнице раздела сред ($σ_{гн}$ – $σ_{гв}$ – $σ_{нв}$). Однако, после непродолжительного времени работы, гранулы загрузки покрываются слоем нефтепродуктов и характер взаимодействия изменяется, то есть $σ_{гн}$ становится равным $σ_{нн}$ = 0, где $σ_{нн}$ – поверхностное натяжение на границе нефтепродукт-нефтепродукт, $σ_{гв}$ = $σ_{нв}$, так как граница раздела между гранулами и водой исчезает. Тогда поверхностное натяжение на границе раздела сред в слое гранулированной загрузки равно –2 $σ_{нв}$.

На эффективность взаимодействия капель нефтепродуктов с гранулами загрузки значительное влияние оказывает диаметр капель нефтепродуктов, так как сила пропорциональна массе, а масса диаметру капли в кубе. К тому же, чем больше диаметр капли, тем больше вероятность того, что произойдет её коалесценция на поверхности гранул. Диаметр частиц дисперсной фазы нефтеводяной эмульсии зависит от типа перекачивающего устройства, места установки сепаратора для очистки нефтесодержащих вод по отношению к насосу, сопротивления сепаратора, наличия ПАВ, сорта нефтепродуктов. Для практических расчетов в качестве характерного диаметра капель нефтепродуктов в нефтеводяной эмульсии примем средний диаметр частиц дисперсной фазы нефтеводяной эмульсии $d_{ср}$, который может быть найден в результате дисперсного анализа нефтеводяной эмульсии.

Чем меньше диаметр гранул загрузки $d_г$, тем меньше приведенный диаметр пор гранулированной загрузки $d_{пр}$, тем больше сила взаимодействия капель нефтепродуктов с гранулами и эффективнее процесс коалесценции частиц дисперсной фазы нефтеводяной эмульсии.

Сила взаимодействия частиц дисперсной фазы нефтеводяной эмульсии с гранулами загрузки будет зависеть от скорости течения эмульсии в слое гранул. С увеличением скорости нефтеводяной эмульсии увеличивается гидродинамическое взаимодействие гранулированной загрузки с эмульсией. Капельки нефтепродуктов прижимает потоком к поверхности гранул, что способствует процессу коалесценции. С дальнейшим увеличением скорости течения эмульсии силы инерции начинают превалировать над силами адгезии и капли нефтепродуктов проходят сквозь фильтроэлемент без укрупнения и коалесценции. Поэтому для эффективного процесса коалесценции важную роль играет правильный выбор скорости течения эмульсии сквозь гранулированную загрузку.

Эффективность взаимодействия частиц дисперсной фазы нефтеводяной эмульсии с гранулами загрузки будет существенно зависеть от концентрации нефтепродуктов в нефтеводяной эмульсии. Чем выше концентрация нефтепродуктов, тем больше вероятность их столкновения с гранулами и коалесценция на их поверхности. Кроме того, в узких извилистых порах при повышенной концентрации нефтепродуктов

$$\frac{1}{6}\pi d^3 \rho_н \frac{d^2\overline{h}}{dt^2} = \frac{1}{6}\pi d^3 \Delta\rho\overline{g} + 3\pi\mu_в \cdot d\,\frac{d\overline{h}}{dt}\,j(x) + k\cdot\lambda\,\frac{\pi\cdot l\overline{q}^2\rho_н d_г}{8S^2} +$$

Полученное уравнение процесса очистки нефтесодержащих вод СЭУ в объеме гранулированной загрузки (14) является нелинейным дифференциальным уравнением второго порядка, найти точное решение которого только аналитическими способами не представляется возможным, так как многие факторы, входящие в уравнение (14) являются неизвестными переменными. Решение уравнения (14) еще более усложняется вследствие того, что нефтеводяная эмульсия является

неоднородной двухкомпонентной полидисперсной жидкостью, свойства и реологические законы которой на сегодняшний день изучены недостаточно полно. Поэтому, в связи с трудностями возникшими на пути описания процесса очистки нефтесодержащих вод СЭУ аналитическим решением дифференциального уравнения второго порядка пришли к необходимости построения математической модели исследуемого процесса на основе уравнения регрессии. Уравнение (14) в этом случае используем для определения основных факторов влияющих на эффективность процесса очистки нефтесодержащих вод СЭУ в объеме гранулированной коалесцирующей загрузки.

В качестве параметра оптимизации, определяющего эффективность разделения нефтеводяной эмульсии в объеме гранулированной коалесцирующей загрузки, принята концентрация нефтепродуктов в эмульсии после прохождения её через слой гранул $К_{вых}$. Проанализировав уравнение (14) определим факторы, влияющие на эффективность работы гранулированной коалесцирующей загрузки и концентрацию нефтепродуктов после слоя гранул, то есть $К_{вых}$ будет являться функцией следующих факторов:

$$K_{вых} = f(d, \rho_н, \Delta\rho, \mu_в, \lambda, l, q, d_г, S, \upsilon_н, \sigma_{нв} U, K_{вх}),$$

Исходя из требований регрессионного анализа, а также с целью упрощения математической модели, исключены линейно зависимые факторы. Тогда уравнение (4) можно записать в следующем виде:

$$K_{вых} = f(l, q, d_г, K_{вх})$$

, (16)

После проведения экспериментальных исследований процесса очистки нефтесодержащих вод в объеме гранулированной коалесцирующей загрузки в соответствии с планом экспериментов получена математическая модель на основе уравнения регрессии:

Таблица 1

Значения факторов в точках плана экспериментов

Переменные	Значения факторов в кодированной системе координат	(x_1) l, м	(x_2) q, м/ч	(x_3) $d_г \cdot 10^{-3}$, м	(x_4) $К_{вх} \cdot 10^{-3}$, млн$^{-1}$
Верхний уровень	+	1,0	4,0	4,0	250
Основной уровень	0	0,6	2,5	2,5	130
Нижний уровень	-	0,2	1,0	1,0	10
Интервал варьирования		0,4	1,5	1,5	120

Проверку полученной математической модели на адекватность производим по критерию Фишера [4], которая показала, что полученное уравнение регрессии (17) адекватно описывает процесс очистки нефтесодержащих вод в объеме гранулированной коалесцирующей загрузки. Необходимость учитывать двойные и квадратичные взаимодействия факторов свидетельствует о сложности процессов, протекающих в неоднородной двухкомпонентной жидкости.

Из анализа уравнения регрессии видно, что наиболее существенное влияние на процесс очистки нефтесодержащих вод в объеме гранулированной загрузки оказывает высота слоя гранул, с увеличением которой качество очистки повышается (Рис. 1).

Причем при увеличении высоты слоя гранул от 0,2 до 0,6 м концентрация нефтепродуктов в очищенной воде уменьшается на 160 млн$^{-1}$, а при таком же увеличении высоты слоя гранул от 0,6 до 1,0м концентрация нефтепродуктов в очищенной воде уменьшается только на 40 млн$^{-1}$, то есть при увеличении высоты слоя гранул более 0,6 м снижение концентрации нефтепродуктов в очищенной воде замедляется. Отсюда можно сделать вывод о том, что для оптимизации

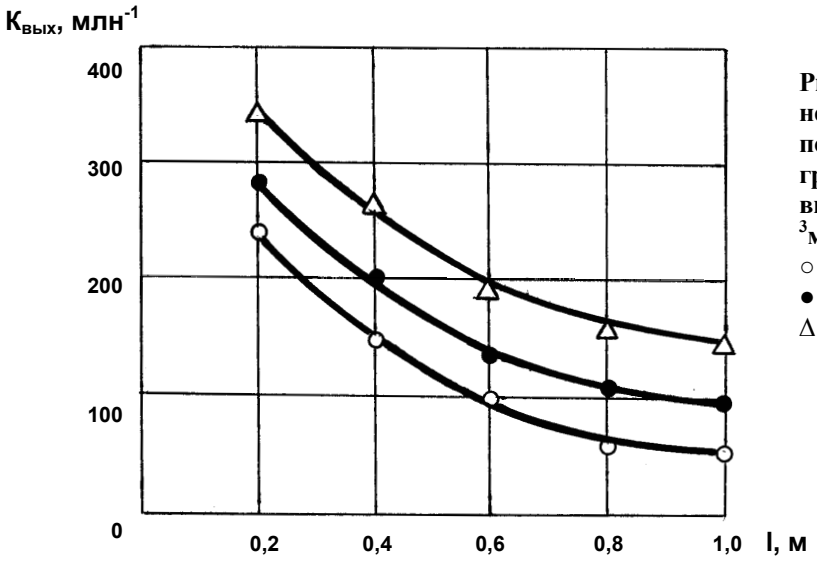

Рис. 1 Зависимость концентрации нефтепродуктов в очищенной воде после фильтроэлементов с гранулированной загрузкой от высоты слоя гранул при: $d_г$ = 2,5 · 10^{-3}м; q = 2,5 м/ч;
○ – $К_{вх}$ = $10·10^3$млн$^{-1}$;
● – $К_{вх}$ =$130·10^3$млн$^{-1}$;
Δ – $К_{вх}$ = $250·10^3$млн$^{-1}$.

процесса очистки целесообразно использовать фильтроэлементы с высотой слоя гранул не более 0,6 м. Для достижения более глубокой степени очистки нефтесодержащих вод необходимо применять последовательное соединение нескольких фильтроэлементов с высотой слоя гранул не более 0,6 м, а не один фильтроэлемент с большой высотой, так как в первом случае производится промежуточное удаление отсепарированных нефтепродуктов, что повышает качество очистки.

Вторым, по значимости, фактором, влияющим на качество очистки нефтесодержащих вод, является удельный расход нефтесодержащих вод через слой гранул, с увеличением которого очистная способность фильтроэлементов с гранулированной загрузкой падает (Рис. 2). При увеличении удельного расхода более 2,5 м/ч наблюдается более резкое падение очистной способности, что необходимо учитывать при проектировании нового фильтрующего оборудования.

Третьим, по значимости, фактором (уравнение 17), влияющим на качество очистки нефтесодержащих вод в фильтроэлементах с гранулированной загрузкой, является диаметр гранул, с увеличением которого качество очистки нефтесодержащих вод падает (Рис. 3). Причем, если при увеличении диаметра гранул загрузки с 1,0 до 2,5 мм наблюдается увеличение концентрации нефтепродуктов в очищенной воде на 40 млн$^{-1}$, то при таком же увеличении диаметра гранул с 2,5 до 4,0 мм наблюдается увеличение $К_{вых}$ уже на 100 млн$^{-1}$. В связи с этим при проектировании нового фильтрующего оборудования является нецелесообразным применение гранул диаметром более 2,5 мм.

Также существенное значение на качество очистки нефтесодержащих вод оказывает

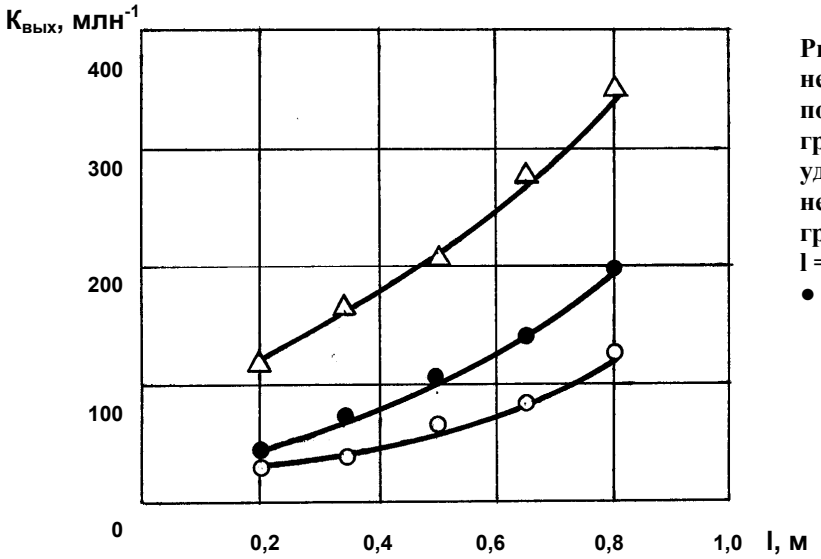

Рис. 2. Зависимости концентрации нефтепродуктов в очищенной воде после фильтроэлементов с гранулированной загрузкой от удельного расхода нефтесодержащих вод через слой гранул при: $К_{вх}$ = $10·10^3$ млн$^{-1}$; l = 0,6м; ○ – $d_г$= $1,0·10^{-3}$м;
● – $d_г$= =$2,5·10^{-3}$м; Δ – $d_г$= $4,0·10^{-3}$м.

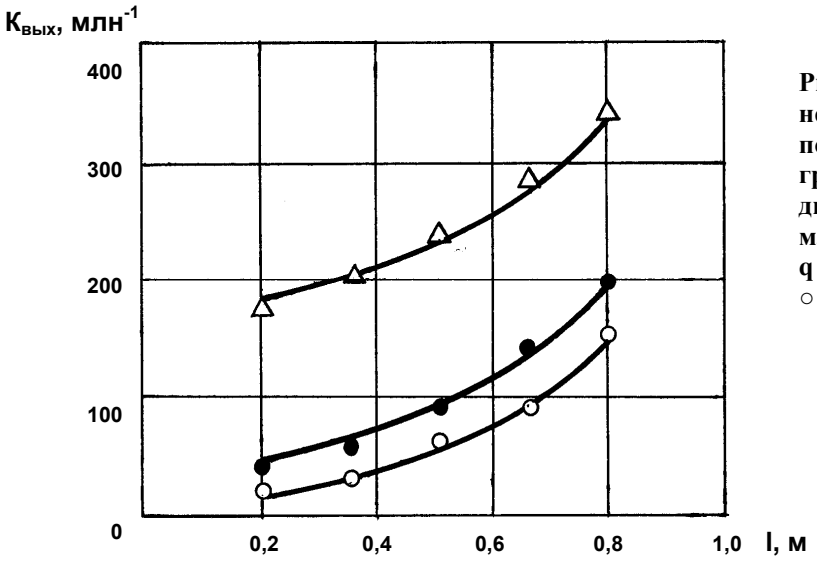

Рис. 3. Зависимости концентрации нефтепродуктов в очищенной воде после фильтроэлементов с гранулированной загрузкой от диаметра гранул при: $K_{вх}$ = 10·10³ млн⁻¹; q = 2,5м/ч; Δ – l = 0,2м; ● – l =0,6м; ○ – l = 1,0м.

Перспективы дальнейших исследований

Результаты исследований можно также применить для повышения эффективности очистки нефтесодержащих вод судов, предприятий нефтеперерабатывающего комплекса.

Выводы

На основе теоретического и экспериментального исследования процесса очистки нефтесодержащих вод энергетических установок разработана математическая модель исследуемого процесса, которая позволяет эксплуатировать сепарационные установки в оптимальном режиме и повысить качество очистки

Література

1. Нунупаров С.М. Предотвращение загрязнения моря судами / С.М. Нунупаров. – М.: Транспорт, 1979. – 336 с.
2. Роев Г.А. Очистка сточных вод и вторичное использование нефтепродуктов / Г.А. Роев, В.А. Юфин. – М.: Недра, 1987. – 224 с.
3. Хартман К. Планирование эксперимента в исследовании технологических процессов / К. Хартман, Э. Лецкий, В. Шеффер. – М.: Мир, 1977. –552 с.
4. Эмульсии; Под ред. А. А. Абрамзона. – Л.: Химия, 1972. – 446 с.
5. Истомин В.И. Моделирование процесса коалесценсии нефтеводяной эмульсии / В.И. Истомин // Моделирование и исследование сложных систем: Тр. междунар. науч.-технич. конф. – М, 2001. – Т. 1. – С. 92-96.