

*М.Ф.Юрим, к.т.н., доц., А.В.Сибірний, к.б.н., О.-Р.В.Мартиняк, к.т.н., доц.,
Н.М.Гринчишин, к.с-г.н. (Львівський державний університет безпеки життєдіяльності)*

ОСОБЛИВОСТІ ЗАБРУДНЕННЯ ТА ОЧИЩЕННЯ ВОД СВІТОВОГО ОКЕАНУ ВІД НАФТИ І НАФТОПРОДУКТІВ

В статті проаналізовано основні забруднювачі вод Світового океану нафтою та нафтопродуктами.

На основі літературних джерел, та проведених авторами експериментальних досліджень, розглянуто та проаналізовано сучасні методи видалення нафти та нафтопродуктів з поверхні вод Світового океану: механічні, хімічні, фізико-хімічні, біологічні та комбіновані методи, що дозволило запропонувати найперспективніший комбінований метод, який включає таку послідовність: механічний – сорбуючий – диспергуючий – біологічний

Вступ. Вода – одна з найпоширеніших сполук на Землі. Вона займає 71% земної поверхні, у вільному чи зв'язаному стані оточує нас скрізь. Загальний об'єм води на Землі становить 1386 млн.км³, з них на Світовий океан припадає 1338 млн.км³, або 96,5%.

Забруднення водних ресурсів – це зміна їхніх фізичних, хімічних та біологічних властивостей внаслідок потрапляння до них шкідливих рідких, твердих та газоподібних речовин. Серед різноманітних видів забруднень води розрізняють: фізичне, механічне, хімічне, біологічне, радіоактивне та теплове.

Постановка задачі

Особливо небезпечним є забруднення водою нафтою і нафтопродуктами, яке належить до хімічних забруднень. Нафта і нафтопродукти – основна забруднювальна речовина морів і океанів. Сюди вони потрапляють під час буріння морського дна, аварій танкерів, які перевозять нафту і нафтопродукти, в різних районах Світового океану.

Об'єкти і методи досліджень

Нафта є в'язка масляниста рідина, яка, зазвичай, має темно-коричневий колір і слабку флюоресценцію. Нафта складається переважно із насичених аліфатичних і гідроароматичних вуглеводнів (від C₅ до C₇₀) і вміщує близько 80–85% вуглецю, 10–14% водню, 0,01–7% сірки, 0,01% азоту і від 0 до 7% кисню.

Основні компоненти нафти – вуглеводні (до 98%) – поділяються на чотири класи:

1. Парафіни (алкани), зазвичай до 90% від загальної кількості нафти – стійкі насичені сполуки типу C_nH_{2n+2} молекули якщо представлені прямими або розгалуженими (ізоалкани) ланцюгами атомів вуглецю. Парафіни вміщують гази метан, етан, пропан, та інші сполуки 5 – 17 атомами вуглецю і є рідинами. Легкі парафіни мають максимальну легкість і розчинність у воді.

2. Циклопарафіни (нафтени) - насичені циклічні сполуки C_nH_{2n} 5 - 6 атомами вуглецю в кільці (30 – 60% від загального складу нафти). Два атоми вуглецю в молекулі можуть бути заміщені алкільними групами – СН₂ – С₂Н₅ та іншими. Окрім циклопентану і циклогексану в нафті зустрічаються біциклічні і поліциклічні нафтени. Ці сполуки надзвичайно стійкі і погано підлягають біорозкладу.

3. Ароматичні вуглеводні (20 – 40% від загального складу нафти) - ненасичені циклічні сполуки ряду бензолу, які вміщують в кільці на 6 атомів вуглецю менше, ніж відновлені нафтени. Атоми вуглецю в цих сполуках також можуть заміщуватись алкільними групами. В нафті присутні леткі сполуки з молекулою у вигляді одинарного кільця (бензол, толуол, ксилол), також біциклічні (нафталін), трициклічні (антрацен, фенантрацен) та поліциклічні (наприклад, лірне з 4 кільцями) вуглеводні.

4. Олефіни (алкени) (до 10% від загального складу нафти) - ненасичені нециклічні сполуки з одним чи двома атомами водню біля кожного атому вуглецю в молекулі, що має прямий або розгалужений ланцюги.

В залежності від родовища, нафти суттєво відрізняються за своїм складом. Наприклад, пенсільванська і кувейтська нафти кваліфікуються як парафіністі, бакинська і каліфорнійська, переважно нафтенові, решта є нафтами – поширених типів.

В нафті присутні також сірковмісні сполуки (до 7% сірки), жирні кислоти (до 5% кисню), азотисті сполуки (до 1% азоту) і деякі металоорганічні похідні (з ванадієм, кобальтом і нікелем). Кількісний аналіз та ідентифікація нафтопродуктів у морському середовищі має значні труднощі не тільки із-зі їх багатоконпонентності і різниці форм існування, але і внаслідок природного фону вуглеводнів як природного, так і біогенного походження. Наприклад, близько 90 % розчинених у водах Світового океану низькомолекулярних сполук типу етилену зв'язано з метаболічним перетворенням організмів і розпадом їх залишків. Проте в районах інтенсивного забруднення рівень вмісту подібних вуглеводнів підвищується на 4-5 порядків.

Експериментальна частина

Експериментальні дослідження показали, що вуглеводні біогенного і нафтового походження мають ряд суттєвих відмінностей. Наприклад, нафта і нафтопродукти вміщують багаточисельні нафтенно-ароматичні вуглеводні, різні гетеро сполуки (які мають у своєму складі сірку, азот, кисень, іони металів), важкі асфальтоподібні речовини – всі вони практично відсутні в метаболічних перетвореннях організмів.

У моря і океани щороку потрапляє більше 3 млн. т нафти і нафтопродуктів (табл.1) [1, 2, 3, 4, 5].

Таблиця 1

Структура забруднення нафтою і нафтопродуктами вод Світового океану

№ п/п	Джерела забруднення	Кількість скиду	
		млн. т	%
1	Танкерний флот (аварії, робота двигунів, обслуговування в доках)	1,46	48,3
2	Інше судноплавство	0,50	16,5
3	Видобуток нафти на шельфі	0,05	1,7
4	Атмосферні перенесення з континентів	0,3	10
5	Річковий стік	0,04	1,3
6	Неочищені промислові стічні води	0,2	6,6
7	Прибережна нафтопереробна промисловість	0,1	3,3
8	Дошова вода (змив міських територій)	0,12	4,0
9	Природні витоки нафти з дна водойм	0,25	8,2
	Разом	3,02	100

Концентрація нафти і нафтопродуктів у водах Світового океану коливається в широких межах: Тихий океан – 0÷200мкг/л; Атлантичний океан – 0÷160мкг/л; Середземне море – 0÷950мкг/л; Чорне море – 0÷200мкг/л; Балтійське море – 0÷700мкг/л; Північне море – 0÷350мкг/л. [2]. Тобто найбільш забруднені нафтопродуктами і нафтою Середземне море – 17%, Балтійське море – 14% від усього забруднення в Світовому океані [2, 3].

Вкриваючи воду тонкою плівкою, нафта і нафтопродукти перешкоджають проникненню у воду кисню, чим завдають величезної шкоди мешканцям води і часто призводять до їх масової загибелі. Відомо, що 1 г нафти вбиває все живе в 1 м³ води. [3, 4, 5]. Від нафти гинуть риба, ракоподібні, та багато інших тварин. Якщо після нафтового забруднення риба залишається живою, то її не можна споживати, бо вона має сильний нафтовий запах і неприємний смак.

Попадаючи в морську воду, нафта і нафтопродукти розтікаються у вигляді поверхневої плівки, утворюючи шар різної товщини. За кольором нафтової плівки можна з певною точністю приблизно оцінити її товщину (табл. 2) [1, 2].

Таблиця 2

Характеристика нафтових плівок на поверхні води в залежності від їх товщини

№ п/п	Зовнішній вигляд	Товщина, мкм	Кількість нафти, л/км ²
1	Злегка помітна плівка	0,038	44
2	Сріблястий відблиск плівки	0,076	88
3	Сліди зафарбування плівки	0,152	176
4	Яскраво зафарбовані розводи	0,305	352
5	Тьмяно зафарбована плівка	1,016	1170
6	Темно зафарбована плівка	2,032	2340

Різниця оптичних характеристик нафтових плівок і морської води дозволяє проводити дистанційне виявлення й оцінку нафтових забруднень на поверхні моря чи океану в ультрафіолетовій, видимій та інфрачервоній частинах спектру. Для цього застосовуються пасивні і активні методи.

Пасивні методи [5] використовують природне випромінювання, відбите чи випромінюване системою нафта-вода. При спостереженні із супутників Землі найбільш інформативним для виявлення забруднених районів Світового океану є діапазон хвиль довжиною 600-800 нм. Випромінювання в інфрачервоній області спектру засновані на різниці температур чистої води і води покритої нафтовою плівкою, або на різниці коефіцієнтів випромінювання.

Активні методи [5] дистанційного виявлення нафтових плям і забруднень води полягають у використанні штучного джерела випромінювання. До них належать методи оптичної локації, засновані на різниці коефіцієнтів відбивання від забрудненої і чистої поверхні води (діапазон 300-400 і 1000-1200 нм), а також методи, засновані на випромінюванні флюоресценції плівок нафти за допомогою лідарів в робочих довжинах хвиль 337, 354 і 530 нм.

Згідно з оцінками авторів та інших дослідників [1, 2], швидкість пересування нафтових плям становить 60% швидкості течії і 2-4% швидкості вітру, причому нафтова плівка повністю знищує капілярні хвилі, майже повністю малі гравітаційні хвилі та в 2-3 рази зменшує параметр шершавості водної поверхні.

У перші години існування нафтової плівки велике значення має випаровування вуглеводів. Згідно з проведеними нами дослідженнями, за 12 годин випаровується до 25% легких фракцій нафти, при температурі води 15 °С всі вуглеводні до C₁₅ випаровуються за 10 діб. Встановлено, що всі вуглеводні нафти мають слабку розчинність у воді, яка зменшується із збільшенням кількості атомів карбону у молекулі. В 1 л дистильованої води розчиняється близько 10 мг сполук нафти із C₆, 1 мг – із C₉ і 0,01 мг сполук із C₁₂.

Змішуючись з водою, нафта утворює емульсії двох типів: прямі “нафта у воді” та зворотні “вода у нафті”. Прямі емульсії, утворені краплинками нафти діаметром до 0,5 мкм, менш стійкі і, особливо, характерні для сортів нафти, які вміщують поверхнево-активні речовини. Після видалення летких і розчинних фракцій залишкова нафта частіше утворює в’язкі зворотні емульсії, які стабілізуються високомолекулярними сполуками типу смол і асфальтенів і вміщують 50-80% води (шоколадний мус). Під впливом абіотичних процесів в’язкість “мусу” підвищується і починається його злипання в агрегати - нафтові грудочки розмірами від 1 мм до 20 мм. Агрегати – це суміш високомолекулярних вуглеводнів, смол і асфальтенів. Такі структури тривалий час зберігаються на поверхні вод Світового океану, переносяться течіями, викидаються на берег, чи осідають на дно. Нафтові грудочки часто заселені перифітоном (синьо-зелені і діамантові водорості, вусоногі рачки та інші безхребетні).

Затримування розповсюдження розлитої на поверхні води нафтової плівки здійснюється за допомогою так званих бокових загороджень, якщо швидкість течії становить більше 0,75 м/с, або за допомогою водяного бар’єру (стоячої хвилі), яку утворюють пропусканням повітря через перфорований трубопровід.

Особлива роль відводиться речовинам – збирачам нафтових плям, які здатні збільшувати товщину нафтової плівки, скорочуючи площу розливу. До таких речовин належать рідкі карбонові кислоти, спирти, етери, гліцериди. За основний критерій ефективності збирача приймається значення тиску розливу Π_p , який визначається за такою залежністю:

$$\Pi_p = \sigma_0 - \sigma, \text{ Н/м} \quad (1)$$

де σ_0 – поверхневий натяг води, Н/м;

σ – поверхневий натяг води покритої шаром збирача, Н/м.

Чим більша величина Π_p , тим товстіший шар (h) зібраної на поверхні води плівки нафти.

Зв’язок між цими показниками має такий вигляд:

$$h = 2 \cdot (\Pi_p - S) / g \cdot \rho_1 \cdot (\rho_0 - \rho_1), \text{ м} \quad (2)$$

де S – коефіцієнт розтікання нафти на поверхні води, Н/м;

g – прискорення сили земного тяжіння, м/с²;

ρ_0 – густина води, кг/м³;

ρ_1 – густина нафти чи нафтопродуктів, кг/м³;

Найбільш ширшого використовується збирач нафти марки СН-79, який успішно випробуваний у Одеському порту.

Для видалення із поверхні води зібраної нафтової плівки застосовують наступні методи:

- механічні, за допомогою суден, оснащених спеціальними сепараторами і ваннами для відстоювання води, забрудненої нафтою;
- поглинання за рахунок адгезії нафти до поверхні твердих речовин виготовлених із неопрену у вигляді ременів або циліндрів, які обертаються;
- розпилювання на забрудненій поверхні вод Світового океану розплавленого парафіну, або розчину полівінілового пластику на основі легкого розчинника, в яких після охолодження твердіє нафта або нафтопродукти із наступним видаленням їх механічним способом;
- застосування синтетичних водовідштовхуючих пористих матеріалів, які здатні ефективно сорбувати нафту, наприклад, гідрофобізований спучений перліт, бентонітові глини, дерев'яні ошурки, активоване вугілля, торф, полістирол;
- застосування пінопластів, наприклад, олеофінової поліуретанової піни (бібінол), подрібненої на дрібні шматочки, які здатні поглинати нафти в 100 разів більше від власної маси;
- використання спеціальних речовин – диспергентів марки ДН-75 і ЕПН-5, які переводять нафтову плівку в емульсію, після чого їх очищають від нафти біохімічним способом;
- видалення нафти із поверхні води за допомогою біологічних мікроорганізмів типу: *Calanus*, *Penicillum*, *Candida*;
- агломерація нафтопродуктів та нафти сумішшю залишкового бурого вугілля (ЗБВ) та алюмосилікатних мікропор (АСМП);
- обробка забрудненої нафтою поверхні води сапропелем (органічного і органо-мінерального типу із добавкою органічного розчинника, який складається із суміші вищих жирних кислот (ВЖК) з наступною формулою.



де $n > 2$.

Висновки. Отже, для видалення нафти з поверхні вод Світового океану, існує багато методів, кожен із яких на основі проведених авторами теоретичних і практичних досліджень, має певні переваги і недоліки.

Найперспективнішим є застосування комбінованих методів в такій послідовності: механічний – сорбуючий – диспергуючий – біологічний.

В наступних працях авторами будуть висвітлені новизна і перспектива застосування результатів проведених досліджень випаровування нафти і її складників з поверхні водних об'єктів, та їх практичне застосування для видалення нафти з поверхні вод Світового океану.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ:

1. Нельсон – Смит. А. *Нефть и экология моря.* – М.: Прогресс, 1991.
2. Герлах С.А. *Загрязнение морей.* – Л.: Гидрометеоиздат, 1991. – 185 с.
3. Запольський А.К., Салюк А.І. *Основи екології.* – К.: Вища школа, 2001. – 358 с.
4. Лук'янова Л.Б. *Основи екології.* – К.: Вища школа, 2000. – 317 с.
5. Запольський А.К., Мішкова-Клименко та ін. *Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод.* – К.: Лібра, 2000. – 552 с.