

ДЖЕРЕЛА ЗАБРУДНЕННЯ СВІТОВОГО ОКЕАНУ НАФТОПРОДУКТАМИ ТА ЇХ ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Стаття присвячена проблемі забруднення Світового океану нафтою та нафтопродуктами. Автор проводить аналіз основних джерел та форм нафтового забруднення, їх властивостей та поведінки в морському середовищі. У результаті розроблена оптимальна концепція боротьби із забрудненням моря нафтою.

Ключові слова: нафтове забруднення, нафтопродукти, водонафтові емульсії, баластні води.

Статья посвящена проблеме загрязнения Мирового океана нефтью и нефтепродуктами. Автор проводит анализ основных источников и форм нефтяных загрязнений, их свойств и поведения в морской среде. В результате разработана оптимальная концепция борьбы с загрязнением моря нефтью.

Ключевые слова: нефтяное загрязнение, нефтепродукты, водонефтяные эмульсии, балластные воды.

The article devoted to the problem of contamination of the World's ocean with oil and mineral oil. The author analyzes the main sources and forms of oil pollution, their properties and behavior in sea's environment. In the result was made an optimum concept of the struggle with contamination of sea with oil.

Key words: oil contamination, mineral oil, water-oil emulsions, ballast water.

Нафта являє собою в'язку маслянисту рідину, що має темно-коричневий колір та володіє слабкою флуоресценцією. Нафта складається переважно з насичених аліфатичних та гідроароматичних вуглеводнів. Основні компоненти нафти – вуглеводні (до 98 %) – розділяються на 4 класи:

1. Парафіни (алкани) (до 90 % загального складу) – стійкі речовини, молекули яких виражені прямим чи розгалуженим ланцюгом атомів вуглецю. Легкі парафіни володіють максимальною леткістю та розчинністю у воді.

2. Циклопарафіни (30-60 % від загального складу) – насичені циклічні з'єднання з 5-6 атомами вуглецю в кільці. Крім циклопентану чи циклогексану, у нафті зустрічаються біциклічні та поліциклічні з'єднання цієї групи. Ці з'єднання дуже стійкі і погано піддаються біорозкладанню.

3. Ароматичні вуглеводні (20-40 % від загального складу) – ненасичені циклічні з'єднання ряду бензолу, що містять у кільці на 6 атомів гідрогену менше, ніж циклопарафіни. У нафті присутні леткі з'єднання з молекулою у вигляді одинарного кільця (бензол, толуол, ксилол), потім біциклічні (нафталін) та поліциклічні (пірон).

4. Олефіни (алкени) (до 10 % від загального складу) – ненасичені нециклічні з'єднання з одним

чи двома атомами водню біля кожного атома вуглецю в молекулі, що має прямий чи розгалужений ланцюг.

Нафта і нафтопродукти являються найбільш розповсюдженими забруднюючими речовинами у Світовому океані. До початку 80-х років в океан щорічно надходило біля 16 млн т нафти, що складало 0,23 % світового добутку. Найбільші втрати нафти пов'язані з її транспортуванням з районів добутку. Аварійні ситуації, скид за борт танкерами промивних та баластних вод – все це обумовлює наявність постійних полів забруднення на трасах морських шляхів. У період за 1962-1972 роки в результаті аварій у морське середовище надійшло близько 2 млн. т нафти. За останні 30 років, починаючи з 1964 року, пробурено близько 2 000 свердловин у Світовому океані, з них тільки в Північному морі 100 і 350 промислових свердловин обладнано. Через незначні втрати загальний об'єм нафти щорічно зменшується на 0,1 млн т. Великі маси нафти надходять до моря через річки з побутовими та зливневими стоками. Об'єм забруднень через це джерело складає 2,0 млн т/рік. Зі стоками промисловості щорічно потрапляє 0,5 млн т нафти. Потрапляючи у морське середовище, нафта

спочатку розтікається у вигляді плівки, утворюючи шари різної потужності.

Нафтова плівка змінює склад спектру та інтенсивність проникнення у воду світла. Пропускання світла тонкими плівками сирової нафти складає 11-10 % (280 нм), 60-70 % (400 нм). Плівка товщиною 30-40 нм повністю поглинає інфрачервоне випромінювання. Змішуючись з водою, нафта утворює емульсію двох типів: пряму нафту у воді та зворотну воду у нафті. Прямі емульсії, що складені краплинами нафти діаметром до 0,5 мкм, менш стійкі та характерні для нафт, які містять поверхнево-активні речовини. При утворенні легких фракцій, нафта утворює в'язкі зворотні емульсії, які можуть зберігатися на поверхні, переноситися течією, викидатися на берег чи осідати на дно.

Джерела нафтового забруднення морського середовища дуже різноманітні, фактори, що впливають на форму забруднення також багаточисленні, тому охорона морського середовища повинна проводитись комплексним шляхом, створюючи при цьому нові технологічні процеси, методи та засоби попередження забруднень, а також приймаючи закони про обмеження викиду нафти та нафтопродуктів у море. Необхідність охорони морського середовища від нафти особливо зросла у зв'язку з інтенсивною розробкою в морі нафтових родовищ.

Аналіз джерел та форм нафтових забруднень дозволив встановити, що в загальній кількості надходжень:

23 % складають скиди із суден у море промивних, баластних та ляльних вод, тобто забруднення, що пов'язані з нормальною експлуатацією суден; основна форма забруднень – водо-нафтові емульсії, у невеликих кількостях міститься розчинена форма нафти, твердоподібна та плівкова;

17 % припадає на скиди нафти та нафтопродуктів в портах чи припортових акваторіях, включаючи втрати при завантаженні бункерів наливних суден; в цих забрудненнях, утворюючи слики та плівки на поверхні моря, присутні емульгована форма нафти та розчинена, у дуже незначних кількостях;

10 % потрапляє з берега разом з промисловими відходами та стічними водами, що містять емульговану, розчинену та плівкову нафту;

5 % приносять зливневі стоки у вигляді емульгової, розчиненої та плівкової нафти;

6 % пов'язано з катастрофами суден, бурових у морі, коли утворюються суцільні поля, слики та плівки з емульгової чи розчиненої нафти;

1 % дає буріння на шельфі, ці забруднення складаються з емульгової, розчиненої та плівкової нафти;

10 % припадає на нафту, що надходить з атмосфери в розчиненому та газоподібному стані;

28 % приносять річні води, що містять нафту у всій її різноманітності форм.

Останні два джерела є «транспортними»: вони сумують нафтові забруднення від різноманітних об'єктів, що розташовані далеко від моря (повітряні маси – із забруднених міст по шляху слідування, річки – зі свого басейну), та виносять їх в океан.

Цікаво простежити за трансформацією нафтових забруднень та зміною форм існування нафти при переході з одного середовища в інше. Кожна з форм нафти по-своєму впливає на фізичні, хімічні та біологічні процеси, що протікають у водневому середовищі, на межі середовищ та на гідрохімічних бар'єрах, має властивий тільки їй механізм трансформації, біологічного та хімічного окислення. Кількісне співвідношення в морі міграційних видів нафти визначається не тільки формою її надходження, але і властивостями самої нафти, гідрологічним режимом моря, рівнем та характером фонового забруднення, концентрацією в нафті та у воді поверхнево-активних речовин. Це співвідношення не залишається постійним у просторі та часі. Тим не менш домінуючою формою нафти в об'ємі вод є емульгована. Не складають винятку і райони аварійних розливів нафти та нафтопродуктів.

Переважає термодинамічно нестійка емульгована форма нафтового забруднення вод обумовлено тим, що нафта у море надходить у вигляді емульсії. Крім того, нафтові забруднення містять велику кількість поверхнево-активних речовин – природних емульгаторів, що сприяє самоемульгуванню забруднень в об'ємі вод. Емульгуванню нафти у морському середовищі сприяють також гідродинамічні процеси.

У свою чергу, емульгована нафта з різним ступенем стійкості в результаті коалесценції може утворювати плівки на поверхні вододіми. Цей механізм починає «працювати» під впливом факторів, які знижують стійкість емульсії: зміни властивостей середовища на геохімічних бар'єрах (наприклад, на межі змішування річка-море), зміни висоложуючої дії морської води, збільшення об'єму дисперсійного середовища при потраплянні в море. Утворення нафтової плівки супроводжується зниженням вільної поверхневої енергії на величину, пропорційну зменшенню поверхні. Цей самовільний процес дуже характерний для дисперсійних систем водонафтових емульсій, баластних та промивних вод, якщо до скиду їх в море на судні не застосовувались мийні засоби, що містять поверхнево-активні речовини, наприклад, препарати типу МЛ.

В аналітичній лабораторії Інституту океанології ім. П.П. Ширшова АН СРСР був досліджений характер та ступінь дисперсності водо-нафтових емульсій, що скидаються з танкерів, після їх очистки морською водою за системою «завантаження понад залишки» та з використанням мийних розчинів препарату МЛ-72. У першому випадку, як і очікувалось, утворюються більш крупно дисперсні та менш стійкі емульсії. Скоріш за все, цим пояснюється приуроченість нафтових плівок на поверхні морів та океанів до основних трас нафтоперевозок, де з суден звичайно скидають баластні та промивні води, в яких нафта знаходиться в емульгованому стані.

Емульгована у морській воді нафта частіше всього утворює емульсії зворотного типу (вода у маслі), оскільки високомолекулярні з'єднання, що містяться в нафті (смоли, асфальтени та ін.), є

стабілізаторами саме такого типу емульсій. Ці ж з'єднання сприяють створенню високов'язких структурованих утворень, таких як «шоколадний мус» та «смоляні кульки». Вони здатні тривалий час зберігатись на поверхні моря, переноситись течіями, викидатись на берег чи осідати на дно. Стійкості цих форм нафтового забруднення морського середовища сприяють мікроорганізми, що заселяють нафтові агрегати. Смоляні утворення доволі широко поширені у поверхневих водах Світового океану, але особливо часто вони зустрічаються в гідродинамічно спокійних зонах та по основних трасах нафтоперевезень. Останнє пояснюється тим, що іноді смоляні грудки формуються безпосередньо в танкерах під час їх очищення. Наприклад, смоляні грудки були виявлені на дні танків та у скидних промивних водах при очистці танкерів, що перевозили нафту з підвищеним вмістом високомолекулярних вуглеводнів, механічних домішок, у тому числі продуктів карбонізації – карбенів та карбоїдів. Вони виникають у нафті, коли її багаторазово підігрівають перед відкачуванням чи довгий час не зачищають танки.

Смоляні грудки утворюються і в результаті природної трансформації нафти під впливом фізико-хімічних, механічних та інших процесів, що протікають у морському середовищі. Для природної трансформації вагомі властивості самої нафти. Так, нафта Ель-Брега (Лівія) з невеликим вмістом асфальтенів легко втрачає леткі компоненти та не утворює стійких емульсій. Навпаки, нафта з Гочсарана (Іран) утворює емульсії досить стійкі та схильні до карбонізації. Це пояснюється тим, що у важких високосмолистих нафтах асфальтени знаходяться у колоїдному стані та уявляють собою дисперсну фазу, розподілену в легких вуглеводнях та смолах. При поступовому накопиченні може бути досягнута критична концентрація асфальтенів, в результаті чого вони починають випадати у вигляді крупнодисперсного твердого осаду, утворюючи смоляні грудки. Асфальтени та карбоїди інтенсивно виділяються, коли зміщуються різні за складом нафтопродукти, оскільки при цьому змінюється стійкість часток.

Вивчення міграційних форм нафти дозволило автору статті розробити концепцію боротьби з нафтовим забрудненням моря. Вона передбачає:

- створення методів та засобів, що попереджують забруднення шляхом вдосконалення технологічних процесів та засобів, які виключають утворення форм нафти, що важко видаляються з води;

- за можливості повне видалення нафтового забруднення (якщо воно випадково чи спеціально виникло в результаті розливу нафти на поверхні моря) або інтенсифікація природного біологічного та хімічного розкладання шляхом управління формами нафти з використанням фізико-хімічних процесів.

Ця концепція ні в якому разі не виключає прийняття заходів, що обмежують скид нафти та нафтопродуктів у море, створення механічних методів та засобів боротьби із забрудненням. У сьогоdnішній час на міжнародному, регіональному та державному рівнях прийнято ряд конвенцій, законів та правил, що покликані попередити нафтове забруднення Світового океану. Практична реалізація всіх цих заходів значною мірою залежить від їх наукового обґрунтування та технічного забезпечення. Механічні методи та засоби, як фізико-хімічні та хімічні, мають свої переваги та недоліки. За думкою автора, фізико-хімічні та хімічні методи боротьби більш гнучкі, препарати для їх здійснення можна швидко доставити до місця аварійного розливу нафти, та деякі з препаратів здатні інтенсифікувати природні процеси в морі.

З метою попередження забруднення моря нафтою перш за все необхідно вдосконалювати технологічні процеси добування, транспорту, зберігання, переробки, застосування нафти чи нафтопродуктів, виключити скид стічних вод, в склад яких входить нафта. Адже щорічно в результаті технологічної діяльності утворюються десятки мільярдів кубометрів водо-нафтових емульсій. Способи їх очистки від нафти дорогі та мало-ефективні, тому стічні води, що містять нафту, є джерелом глобального забруднення нафтою гідросфери, поставляючи у Світовий океан близько 75 % нафтових забруднень.

Висновки

1. Охорона морського середовища повинна проводитися комплексним шляхом, створюючи при цьому нові технологічні процеси, методи та засоби попередження забруднень, а також приймаючи закони про обмеження викиду нафти та нафтопродуктів у море.

2. З метою попередження забруднення моря нафтою перш за все необхідно вдосконалювати технологічні процеси добування, транспорту, зберігання, переробки, застосування нафти чи нафтопродуктів, виключити скид стічних вод, у склад яких входить нафта.

ЛІТЕРАТУРА

1. Исследование количества, состава и свойств льяльных вод машинокательных отделений морских судов. Научно-исследовательский отчет (Союзморнинпроект). – М., 1985. – С. 45.
2. Лукин Н.Л. Пути предотвращения загрязнения моря и атмосферы плавсредствами. – Л.: Судостроение, 1986. – Вып. 15. – С. 47-52.
3. Нечаев А.В. и др. Влияние химической структуры жидкостей на физико-химические свойства. Тезисы докладов IV Всесоюзной конференции по магнитным жидкостям. – Плес. – С. 8-10.
4. Соловйова Ж.Ф. Очищення льяльних вод від нафтопродуктів (на суднах під час ремонту та добудови) // Наукові праці: Науково-методичний журнал. – Т. 39. – Вип. 26. Екологія. – Миколаїв: Вид-во МДГУ ім. Петра Могили, 2004. – С. 97-99.

5. Грановский М.Г. Универсальная электроустановка для очистки жидкостей на судах. – Л.: Судостроение, 1978. – С. 92.
6. Кузьменок Н.М., Стрельцов Е.А., Кумачев А.И. Экология на уроках химии. – Мн.: Изд. ООО «Красико-принт», 1996. – 208 с.
7. ГОСТ 27384-87. Вода. Нормы погрешности измерений показателей состава и свойств. Вед. 01.01.1988. – М.: Госстандарт, 1987.

Рецензенти: Грабак Н.Х., д.с.-г.н., професор;
Лебідь С.Г., к.п.н., доцент

© Соловйова Ж.Ф., 2010

Стаття надійшла до редколегії 22.01.2010 р.