

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО  
ОБРАЗОВАНИЯ УССР

Одесский технологический институт пищевой  
промышленности им. М. В. Ломоносова

УДК 543.06;546.817

Софронков А. Н., Вивденко Н. И., Короленко Л. И.,  
Чивирева Н. А.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ ОТМЫВА ГРУЗОВЫХ ТАНКОВ  
НЕФТЕНАЛИВНЫХ СУДОВ ПОСЛЕ ЭТИЛИРОВАННОГО  
БЕНЗИНА

14679k-849en.  
Государственная  
научно-техническая библиотека УССР

Одесса, 1984



Расширение номенклатуры и объема перевозок наливных грузов вызывает необходимость использовать наливные суда под перевозку различных видов грузов, в том числе таких, смена которых друг другом требует тщательного контроля чистоты отмыва поверхностей грузовых танков нефтеналивных судов.

Уменьшению количества балластных переходов морских судов, а также улучшению кондиционной сохранности грузов в значительной мере способствуют разработка и применение эффективных моющих средств и отработка методов контроля подготовки грузовых емкостей судов под смену груза.

Решение этих проблем позволит выполнить задачи, поставленные перед работниками морского флота, учеными, инженерами XXVI съездом КПСС - улучшить использование флота и организацию перевозок грузов, повысить эффективность морского транспорта, осуществить меры по улучшению сохранности грузов /I/.

Контроль чистоты отмыва поверхности грузовых танков преследует в основном цель обеспечить кондиционную сохранность перевозимых наливных грузов. Сочетания видов слитого и подлежащего наливу грузов, а также вид моющего раствора требуют в каждом конкретном случае особого подхода к выбору методов контроля чистоты отмыва поверхности грузовых танков.

Мойка танков осуществляется в основном забортной морской или пресной водой различной температуры или растворами моющих веществ в морской или пресной воде.

В качестве критерия чистоты отмыва поверхности можно принять такое содержание следов слитого груза в последующем, величина которого не превышает допустимых санитарных норм.



Одним из способов контроля может быть анализ смывных вод на содержание того или иного компонента слитого груза. Для этого необходимо провести смыв водой или раствором какого-либо вещества определенной площади поверхности очищаемого танка с последующим определением в смывных водах остатков слитого груза. Так как в состав этилированного бензина входит тетраэтилсвинец - металлоорганическое соединение, из которого путем разложения (как самопроизвольно протекающего в результате действия различных факторов, так и специально проводимого в аналитических целях) образуются катионы двухвалентного свинца, остановимся на качественных и количественных методах определения свинца и тетраэтилсвинца.

Существующие в аналитической химии способы качественного определения свинца основаны на образовании таких труднорастворимых осадков, как хромат свинца, иодид свинца, сульфат свинца /2 - 5/. Все эти реакции осаждения ионов свинца следует проводить при определенном pH раствора и предварительным отделением мешающих катионов других металлов, дающих осадки с применяемыми реактивами. Количественные методы определения свинца сводятся в основном к традиционным методам определения - объемным (титриметрическим) методам /6,7/. В литературе описан ряд методов спектрофотометрического определения свинца. Наибольшее практическое значение имеет дитизоновый метод, которым можно определять следовые количества свинца /8/. Недостатком метода является необходимость в проведении предварительного разделения элементов перед непосредственным определением свинца. Это связано с трудоемкостью и большой затратой времени для анализа.



В настоящее время все большее значение приобретают методы анализа, обладающие наряду с высокой чувствительностью селективностью и быстротой исполнения, в частности такие, как атомно-абсорбционная спектрометрия и различные вольтамперометрические методы /9 - 11/.

Атомно-абсорбционная спектрометрия представляет собой аналитический метод, основанный на поглощении газообразными атомами ультрафиолетового или видимого излучения /12/. Чтобы перевести образец в газообразное атомарное состояние, раствор образца впрыскивают в пламя. Метод не требует разделения элементов. Атомно-абсорбционную спектрометрию используют для определения малых и следовых количеств элементов. Чувствительность определения большинства элементов составляет 1 мкг/мл.

Методы определения тетраэтилсвинца немногочисленны. Большинство из них основано на разложении тем или иным способом тетраэтилсвинца с последующим определением свинца известными методами /13,14/. Для определения свинца в сточных водах предложен метод, основанный на том, что при нагревании тетраэтилсвинца с иодом или бромом происходит его разрушение с образованием ионов свинца. Методика длительна и сложна, так как включает экстрагирование тетраэтилсвинца из водной фазы органическим растворителем, разложение его в органической фазе раствором иода в бензине, выпаривание растворителя, разложение сухого остатка в муфельной печи до сгорания всех углеродистых частиц. Только после этих операций проба готова к анализу /5/.

Известен ряд методик для определения тетраэтилсвинца и его аналогов газохроматографическим методом /15,16/.



Для определения остатков слитого груза в грузовых танках нефтеналивного судна на всех этапах их подготовки под смену груза достаточно проводить анализ промывочных вод на содержание слитого груза или его компонентов. В частности, на первых этапах дегазации танков после этилированного бензина можно проводить анализ промывочных вод на содержание тетраэтилсвинца по ГОСТ 7978-74 или свинца любым приемлемым методом. По окончании процесса дегазации грузовых танков необходимо взять пробу с поверхности танка и трубопровода с последующим ее анализом физико-химическим методом в береговой лаборатории.

Для определения чистоты поверхности грузовых танков нефтеналивных судов предложена следующая методика:  $1 \text{ м}^2$  поверхности грузового танка или трубопровода протирается чистой белой ветошью, смоченной пресной водой, затем ветошь отжимается в мерную посуду, емкостью 0,5 л. Объем пробы доводится пресной водой до 0,5 л. Проба тщательно перемешивается /17/.

Для определения ионов свинца в промывочных водах была разработана методика определения свинца методом экстракции с дитизоном. Учитывая возможность высокого содержания ионов железа (III) в промывочной воде, исследовалось влияние избытка ионов железа на результаты определения свинца. Было установлено, что определению ионов свинца не мешает 5-кратный избыток ионов железа (III). Судовая экспресс-лаборатория предусматривала качественное определение наличия ионов свинца с относительным определением его содержания согласно стандартной шкале растворов (табл. I).



Таблица I

Шкала экстракции ионов свинца с дитизоном  
(время экстракции 45 секунд)

Содержание : свинца, мг/л:	Окраска раствора		:Количество :экстрактов
	органическая фаза :	водная фаза	
0	зелено-бурая	желтая	-
20	грязно-красная	желтая	I
40	ярко-красная	светло-желтая	I
60	ярко-красная	светло-желтая	I
80	ярко-красная	желтая	2
100	малиново-красная	желтая	3

Для определения свинца методом экстракции с дитизоном необходимо перевести свинец в его двухвалентное состояние, что достигается мокрым озолением пробы концентрированной азотной кислотой с кипячением /18/.

Определение тетраэтилсвинца в промывочных водах проводилось также по ГОСТ 7978-74 /14/.

Обе используемые методики позволяют качественно определять наличие свинца в промывочных водах при содержании его не менее, чем 5 мг/л промывочной воды.

Для получения более полной картины загрязнения грузовых танков этилированным бензином была исследована ржавчина с различных участков грузовых танков, в которой концентрируется загрязнение в виде остатков груза или продуктов его разложения. Было изучено такое свойство ржавчины как ее сорбционная емкость по бензину. Прокаливание в течение 8 часов при температуре 280 - 300 °C навески ржавчины, взятой из танка, в котором перевозился



этилированный бензин, до постоянного веса показало, что убыль массы составляет 16,7%.

Определялось также и количество бензина, поглощаемое ржавчиной. Для этого измельченная навеска прокаленной ржавчины приводилась в контакт с бензином, затем органическая фаза сливалась с ржавчины. Ржавчина заливалась определенным объемом дистиллированной воды, смесь встряхивалась и затем отстаивалась. Измерялся объем органической фазы. Ржавчина отмывалась от бензина холодной и горячей дистиллированной водой. Результаты определения количества поглощенного ржавчиной бензина, а также результаты отмывки ржавчины водой приведены в таблице 2.

Таблица 2

Определение удельной емкости ржавчины  
по бензину

Вес ржавчи- ны, г	Время контакта ржавчины с бензи- ном, час	на- чаль- ный	Объем бензина, мл			Удельная емкость ржавчины по бензи- ну, мг/г
			отфильт- рованный с ржав- чины	отмытый водой при темпера- туре, °C	20 : 50	
150	16	100	53,7	3	-	0,288
150	16	100	49,7	2	-	0,322
150	40	100	50,7	-	9	0,266
						ср. 0,292

Таким образом, подтвердилось предположение о том, что основным носителем соединений свинца в грузовых танках нефтеналивных судов является ржавчина с ее пористой структурой.

Применение вышеуказанных методик анализа промывочных вод и образцов ржавчины из грузовых танков т/х "Василий Порик" Ново-



российского морского пароходства на базе судовой экспресс-лаборатории впервые в отечественной практике позволило провести поэтапный анализ степени отмыва грузовых танков после перевозки этилированного бензина. Отобранные пробы промывочной воды и ржавчины из танков, в которых перевозился этилированный бензин, а также из танка из-под дизельного топлива, в котором ранее перевозился этилированный бензин, были исследованы на содержание свинца методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии. Определение свинца проводилось с шариковой лампой на свинец при длине волны  $\lambda = 217,3$  нм на отечественном атомно-абсорбционном спектрофотометре С-302. Пробы атомизировались в пламени газовой смеси ацетилен - воздух. В таблице 3 приведены результаты атомно-абсорбционного анализа проб, отобранных в процессе дегазации грузовых танков т/х "Василий Порик".

Таблица 3

Результаты определения свинца в  
пробах промывочных вод и ржавчине

Характер пробы	Концентрация свинца	
	мг/л	: мг/г пробы
I	2	3
1. Промывочная морская вода с днища танка после мойки из-под этилированного бензина (мойка морской водой при температуре 40°C в течение 2 часов и вентиляция паровым эжектором в течение 2 часов)	1,5	-
2. Промывочная морская вода с днища танка после мойки из-под этили-		



Продолжение таблицы 3

I	:	2	:	3
рованного бензина (мойка морской водой при температуре 40°C в течение 2 часов, вентиляция паровым эжектором в течение 0,5 часа и естественная вентиляция в течение 3 суток)		I,5		-
3. Промывочная морская вода с днища танка из-под дизельного топлива (предыдущий груз - этилированный бензин) (мойка морской водой при температуре 40°C в течение 2 часов, вентиляция паровым эжектором в течение 0,5 часа и естественная вентиляция в течение 3 суток)		I,3		-
4. Ржавчина из танка из-под этилированного бензина		-		0,399
5. Ржавчина из танка из-под этилированного бензина, прокаленная при температуре 280 - 300°C		-		0,35I
6. Ржавчина из танка из-под дизельного топлива, в котором ранее перевозился этилированный бензин		-		0,368

Полученные данные свидетельствуют о том, что существующие способы мойки танков не позволяют полностью отмыть свинец, сорбированный ржавчиной, из которой он может переходить в грузы, перевозимые после этилированного бензина. Показано, что основное загрязнение грузовых танков концентрируется в ржавчине и сохраняется в ней несмотря на смену груза.



ЛИТЕРАТУРА

1. Материалы XXVI съезда КПСС.-М:Политиздат, 1981, 233 с.
2. Крешков А.П. Основы аналитической химии, т.1.-М:Химия, 1970, 471 с.
3. Бетгер Б. Основы качественного анализа.-М-Л: Государственное научно-техническое издательство, 1931, 64 с.
4. Тредвел Ф. Курс аналитической химии. Качественный анализ, т.1.-М-Л:Государственное научно-техническое издательство, 1931, 546 с.
5. Лурье Ю.Ю., Рыбникова А.М. Химический анализ производственных сточных вод.-М:Химия, 1966, 278 с.
6. Зайчикова Л.Б., Лутченко Н.Н., Иоффе В.П. Комплексонометрическое определение свинца в свинцовых концентратах.- Заводск. лаборатория, 1957, т.23, №8, с.910-911
7. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование.- М:Химия, 1970, 370 с.
8. Шарло Г. Методы аналитической химии.-М:Химия, 1965, 976 с.
9. Прайс В. Аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия.- М:Мир, 1976, 355 с.
10. Брицке М.Э. Атомно-абсорбционный спектрометрический анализ.- М:Химия, 1982, 223 с.
11. Гудкова Н.А. Определение токсичных элементов в водах методом производной инверсионной вольтамперометрии.- Заводск. лаборатория, 1982, т.48, №1, с.12-14
12. Фритц Дж., Шенк Г. Количественный анализ.-М:Мир, 1978, 567 с.
13. Крамаренко В.Ф. Химико-токсикологический анализ. Практикум.- Киев:Вища школа, 1982, 272 с.



ИЗДАЕТСЯ В СООТВЕТСТВИИ С РЕШЕНИЕМ СОВЕТА  
ОДЕССКОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА ПИЩЕВОЙ  
ПРОМЫШЛЕННОСТИ им. М.В.ЛОМОНОСОВА

3 февраля 1984 г.

21.02.84