

КРИТЕРИИ ПОДБОРА

ПЕНОПОЛИМЕРНЫХ СОРБЕНТОВ В ПРОЦЕССЕ ЛОКАЛИЗАЦИИ АВАРИЙНЫХ РАЗЛИВОВ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ НА ВОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Приводятся результаты оценки критериев, определяющих качество и эффективность использования пенополимерных сорбентов в процессе локализации и ликвидации аварийных разливов. Для выработки эффективного комплекса мероприятий, направленных на локализацию и ликвидацию аварийных разливов были определены базовые критерии выбора пенополимерных сорбентов. Дано подробное описание этих критериев с учетом специфики самого процесса сорбции на водной поверхности.

Введение

В результате многочисленных экспериментальных исследований было установлено, что процесс сорбции нефти и нефтепродуктов с водной поверхности различными пенополимерными сорбентами зависит от множества факторов. В совокупности все эти факторы способствовали формированию их максимально допустимой сорбционной емкости [1-4]. Поэтому возникла необходимость четкого формулирования критериев, позволяющих с максимальной эффективностью подойти к решению проблем по локализации аварийных разливов и очистке водной поверхности от нефти и нефтепродуктов. В связи с этим, для проведения эффективного и экономически оправданного комплекса работ по обеспечению оперативных мероприятий для локализации и ликвидации аварийных разливов остановимся на некоторых базовых критериях выбора пенополимерного сорбента.

Ю.Н. Кахраманлы*,
кандидат технических наук, доцент химико-технологического факультета, Азербайджанская государственная нефтяная академия

Результаты и их обсуждение

Описание критериев для селективного подбора сорбентов

В процессе использования сорбентов на водной поверхности требуется, чтобы сорбент был изготовлен в гранулированном виде. Это необходимо для удобства:

- ◆ перевозки сорбентов всеми видами транспорта и хранения в складских условиях;
- ◆ распыления и сбора сорбентов с водной поверхности и их регенерации.

Следует иметь в виду, что в ряде случаев в процессе транспортировки и хранения пенополимерных сорбентов они могут слеживаться и создавать тем самым определенные трудности с их распылением. Для решения проблемы слеживаемости весьма эффективным средством является использование гидроэжекторов, которые в результате высокой скорости распыления сорбентов позволяют произвести их равномерное нанесение на поверхность воды.

Высокая плавучесть сорбента необходима для проведения сорбции нефтепродуктов с водной поверхности и их сбора после длительной экспозиции. Длительность нахождения сорбента на водной поверхности будет зависеть от масштаба аварии, толщины слоя нефти и погодных условий. Поэтому необходимо, чтобы сорбенты обладали постоянно высокой плавучестью.

Максимально высокая скорость сорбции важна для проведения быстрого и оператив-

* Адрес для корреспонденции: ibush@rambler.ru

ного сбора нефти и нефтепродуктов с водной поверхности. Дело в том, что нефть и нефтепродукты с течением времени могут растворяться в воде, а более тяжелые их фракции оседать на дно водоемов. Так, например, установлено, что с увеличением контакта от 2 до 120 ч количество растворенной нефти в воде возрастает от 0,2 до 1,4 мг/л, дизельного топлива – от 0,2 до 0,8 мг/л, а бензина А76 – от 1,4 до 11,9 мг/л. Последнее обстоятельство может привести к весьма опасным последствиям для флоры и фауны морского пространства. Поэтому, чем с большей скоростью будет протекать сорбция, тем выше будет эффективность сорбции и меньше риск экологически опасного загрязнения морей и океанов. Кроме того, высокая скорость сорбции позволяет за весьма короткий промежуток времени добиться максимальной нефтенасыщенности сорбента и тем самым повысить эффективность сорбента и свести до минимума количество используемого сорбционного материала.

Максимально высокая сорбционная емкость – это одна из главных характеристик сорбента, являющаяся мерой его качества и эффективности использования. Чем больше сорбционная емкость сорбента по нефти и нефтепродуктам, тем меньше сорбционного материала расходуется для ликвидации аварийного разлива. Это обстоятельство существенно сказывается на повышении эффективности и экономической целесообразности применения пенополимерных сорбентов.

Объемная масса сорбента для нефти и каждого типа нефтепродукта подбирается индивидуально. На основании проведенных исследований нами было установлено, что сорбция нефти и мазута наиболее эффективно протекает на сорбентах с минимальной объемной массой, равной 15-75 кг/м³. Эти сорбенты, как правило, характеризуются большим диаметром ячеек, порядка 0,75-1,0 мм, при котором достигается высокая скорость миграции сорбата в пенополимерный объем. Для компрессорного и трансформаторного масел наибольший эффект сорбции достигается на сорбентах с объемной массой 280-340 кг/м³ и с диаметром ячеек 0,1-0,3 мм, а для дизельного топлива – с объемной массой, равной 480-550 кг/м³, и диаметром ячеек 0,02-0,04 мм. Последнее обстоятельство имеет важное значение, так как позволяет осуществить селективный подбор сорбента с учетом типа нефтепродукта и масштаба аварии.

Гидрофобность является одним из определяющих факторов, влияющих на эффективность сорбционного процесса. Поэтому при

изготовлении сорбентов в состав пенополимерной композиции вводили нефтяной битум, еще больше увеличивающий водоотталкивающие свойства сорбента. Чем больше гидрофобность сорбента, тем меньше содержание воды в сорбируемой нефти и нефтепродукте и, тем самым, выше селективность процесса сорбции. В то же время, высокая селективность процесса сорбции способствует существенному увеличению производительности технологического оборудования по нефти и нефтепродуктам, в особенности на стадии сбора и регенерации сорбента (выделения углеводорода и восстановления сорбента). Низкое содержание воды (до 5 % масс.) в составе собранного углеводорода приводит к существенному снижению суммарного объема емкостей, предназначенных для хранения собранной с поверхности воды нефти и нефтепродуктов.

Кратность регенерации является одним из важных технологических и качественных показателей сорбента, характеризующих эффективность и экономическую целесообразность его использования. При этом чем больше кратность регенерации, тем выше его производительность из расчета на единицу массы сорбента. При одной и той же сорбционной емкости, если кратность регенерации сорбента равен 10, то количество сорбированного 1 кг сорбента сырья ориентировочно в 8-10 раз превышает количество сорбированного продукта у сорбента одноразового использования.

Токсичность пенополимерного сорбента практически отсутствует. Связано это с тем, что полимерные сорбенты не выделяют какие-либо вредные вещества, которые могли бы нанести вред окружающей среде, т.е. являются экологически чистыми. При длительном воздействии воды полимерные сорбенты в них не растворяются.



Температурный диапазон использования полимерных материалов довольно широкий – от 243 до 363 К. В этом диапазоне полимеры не претерпевают какие-либо химические или физические изменения. Есть полимеры, которые могут работать и при более широком интервале температур. В реальных условиях температура морской воды колеблется в пределах 277-298 К и поэтому полимерный сорбент не представляет какой-либо опасности для окружающей среды. При этом следует отметить, что температура воздуха на поверхности воды изменяется в сравнительно широких пределах, включая минусовые (менее 273 К). При низких температурах, сорбирующая способность сорбентов бывает сравнительно ниже и связано это с увеличением вязкости сорбата. Вследствие гидрофобности рассматриваемых сорбентов содержание воды в нефти и нефтепродуктах бывает чрезмерно низким и обмерзание ничтожного содержания воды в ячейках и порах не приводит к каким-либо разрушениям макроструктуры сорбента.

Технологичность пенополимерных сорбентов заключается в их перевозке всеми видами транспорта, длительности хранения, в возможности распыления и сбора сорбентов с водной поверхности существующими стандартными средствами и оборудованием. Имеющиеся на службе у морских нефтяников различного типа плавсредства – самоходные суда нефтесборщики, сегодня являются основными техническими средствами по сбору нефти с водной поверхности и прибрежных зон. Такие суда оснащены соответствующей технической оснасткой, предназначенной, в основном, для оперативной установки бонового заграждения, а также, локализации нефтяных разливов и быстрого сбора нефти. Для увеличения мобильности судов-нефтесборщиков необходимо, чтобы они были бы оснащены дополнительно техническими приспособлениями, позволяющими им распылять, собирать и подвергать регенерации пенополимерные сорбенты.

Наиболее перспективным является применение судна нефтесборщика, на котором имеются гидроэжектеры для распыления сорбентов на поверхности воды, сеточные ковши для сбора нефтенасыщенных сорбентов, центрифуга для отделения нефти от сорбента, емкости для предварительного хранения собранной нефти и нефтепродуктов, химическая лаборатория. Использование такого судна позволяет оперативно и достаточно мобильно осуществлять последовательность операций по ликвидации аварийных разливов.

Последовательность мероприятий по локализации и очистке водной поверхности от нефти и нефтепродуктов

При аварийном разливе нефти на морском пространстве очень важно, чтобы своевременно были определены масштабы распространения нефтяного пятна, позволяющие предпринять комплекс технических и технологических мероприятий по оперативному сбору нефти. Первичные замеры должны заключаться, прежде всего, в определении радиуса нефтяного пятна или количества разлитой нефти, а также в замерах толщины слоя нефти на водной поверхности. Предварительные замеры позволят произвести ориентировочный расчет масштаба аварии и, тем самым, подготовить технические средства и подобрать соответствующие сорбенты для очистки водной поверхности от нефти и нефтепродуктов.

В связи с этим нами в данной работе предложены формулы расчета диаметра нефтяного пятна на водной поверхности, а также необходимой длины бонового заграждения. Или же, наоборот, по установленному диаметру пятна на водной поверхности и толщине слоя нефти определить количество разлитой нефти или нефтепродукта.

Объем разлитой нефти на поверхности воды определяется по формуле:

$$V = G_n / \rho_n = \pi \cdot D^2 \cdot h / 4 = 0,785 \cdot D^2 \cdot h \quad (1)$$

где: G_n – общее количество разлитой нефти, кг;

ρ_n – плотность нефти, кг/м³;

D – диаметр нефтяного пятна, м;

h – толщина слоя нефти на поверхности воды, м.

Согласно формуле (1) диаметр нефтяного пятна рассчитывается следующим образом:

$$D = \sqrt{\frac{1,274 \cdot G_i}{\rho_i \cdot h}} \quad (2)$$

Таким образом, зная плотность нефти, количество разлитой нефти и толщину слоя нефти над водой можно определить диаметр нефтяного пятна. Зная диаметр нефтяного пятна, можно определить длину бонового заграждения (L , м), необходимую для предотвращения дальнейшего распространения нефти на водной поверхности:

$$L = k \cdot \pi \cdot D = 3,45 \cdot D \quad (3)$$

где k – это коэффициент, равный 1,1, предусматривающий 10 % запас длины бонового заграждения на момент установления диаметра пятна или количества разлитой нефти. Необходимый суммарный объем емкостей

для хранения собранной смеси нефти с водой определяется из условий обеспечения бесперебойной работы технических средств и рассчитывается по формуле:

$$V_i = V/a \quad (4)$$

где V – объем одной емкости, m^3 ; a – коэффициент эффективности работы технических средств сбора, характеризующий содержание нефти (нефтепродукта) в собираемой смеси (нефть+вода). Величина ее будет зависеть от содержания нефти в воде. Чем меньше воды в смеси собираемой нефти, тем выше должно быть значение (a). Принимая во внимание, что при механическом сборе нефти с водной поверхности с помощью насосов или лопастной техники содержание воды в собранной смеси, как правило, бывает высоким, порядка 50-80 %, значение (a), соответственно, составляет 0,5-0,2.

При использовании гидрофобных пенополимерных сорбентов содержание воды в сорбированной смеси нефть+вода бывает низким и колеблется в пределах 3-5 %, ориентировочно – 5,0 %. Поэтому, в этом случае коэффициент эффективности сбора нефти составит 0,95.

На практике будет целесообразным одновременное и последовательное использование обоих методов сбора нефти. Разница заключается лишь в том, что использование чисто механических методов сбора требует использования гораздо большего числа емкостей для хранения нефти, в то время как применение пенополимерных сорбентов позволяют прибегнуть к использованию емкостей в 3-4 раза меньшей суммарной емкости (V_i). Таким образом, высокая селективность гидрофобных пенополимерных сорбентов по нефти и нефтепродуктам подчеркивает

высокую эффективность их использования в процессе ликвидации аварийных разливов. Следует учесть также, что при аварийных ситуациях сорбенты применяются преимущественно в тех случаях, когда эффективность работы технических средств становится ниже 40 %. При этом допускается, чтобы применение сорбентов в течение 3 ч обеспечивало бы сбор 50 % разлитой нефти на водной поверхности. Для этого важно, чтобы подобранные сорбенты отличались достаточно высокой сорбционной емкостью по нефти. На основании проведенных экспериментальных исследований по изучению сорбционных особенностей пенополимерных сорбентов нами было установлено, что наиболее эффективными являются сорбенты с минимальной объемной массой, равной 20-75 kg/m^3 и диаметром ячеек 0,8-1,0 мм. К примеру, сорбенты на основе пенополивинилхлорида и с объемной массой, равной 25 kg/m^3 в течение 3 ч экспозиции обладают сорбционной емкостью по нефти в пределах 25 kg/kg , т.е. 1 kg сорбента может сорбировать 25 kg нефти.

Расчет количества обычных минеральных и органических сорбентов одноразового использования с сорбционной емкостью 5-7 kg/kg , предназначенных для сбора 50 % разлитой нефти в первые 3 ч, проводится из следующего соотношения:

$$G_c = 0,5 \cdot G_n / V_c \quad (5)$$

где: V_c – сорбционная емкость сорбента, kg/kg ; G_c – количество пенополимерного сорбента, kg .

Сорбенты разового применения после сорбции, как правило, сжигаются.

Так, например, согласно полученной формуле (5), в процессе аварийного разлива 100 т



нефти на водной поверхности необходимо одноразовое использование органического или минерального сорбента в количестве 13,0-17,0 т сорбента.

В случае с пенополимерными сорбентами, если принять во внимание их способность к многократному использованию (по меньшей мере, 10-ти кратному), можно определить, что для сбора этого же количества нефти потребуется гораздо меньше сорбента, порядка 400-500 кг ППВХ, в общей сложности в течение 25-30 ч сорбции.

Поэтому для пенополимерных сорбентов будет правильной формула (5) дополнить коэффициентом, характеризующим кратность регенерации:

$$G_c = 0,5 \cdot G_H / V_c \cdot n \quad (6)$$

где n – кратность регенерации. Чем больше кратность регенерации, тем больше суммарная сорбционная емкость пенополимерного сорбента и меньше масса потребляемого сорбента.

Конечно, при использовании сорбентов необходимо располагать данными о максимально возможной сорбционной емкости того или иного пенополимерного сорбента. При этом сорбционный объем не может быть более свободного газового объема, образовавшегося после вспенивания полимерной массы. Кроме того, часть ячеек в пенополимерах являются закрытыми для доступа сорбата и поэтому обеспечивают, в основном, плавучесть сорбентов. Пенополимер представляет собой вспененный, сшитый, гидрофобный материал, в макроструктуре которого ячейки подразделяются на замкнутые, тупиковые и сквозные. Под сквозными ячейками понимают каналы, капилляры, связанные друг с другом и с поверхностью сорбента, которые служат своеобразными транспортными артериями для переноса вещества. Под замкнутыми понимают ячейки, изолированные друг от друга и не имеющие выхода на поверхность, а тупиковыми – поры, имеющие связь только с поверхностью и не имеющие связи друг с другом. При этом каждая из этих пор выполняет свои функции:

- 1) тупиковые осуществляют сорбцию в поверхностных слоях;
- 2) сквозные поры способствуют доставке сорбата в более глубоко расположенные ячейки сорбента;
- 3) замкнутые ячейки обеспечивают плавучесть сорбента на водной поверхности.

Поэтому при формировании макроструктуры сорбентов необходимо было соблюдать определенный баланс в соотношении пор и ячеек,

Ключевые слова:

пенополимерный сорбент, объемная масса, сорбционная емкость, макроструктура

в результате которого достигалась бы высокая эффективность их использования. На основании экспериментальных исследований было установлено, что наиболее оптимальным считается содержание пор в пенополимерном сорбенте в пределах 13-16 %. При более высоком содержании пор плавучесть сорбента падала, что создавало определенные технологические сложности в процессе сорбции нефтяного слоя и их сбора с водной поверхности для последующей регенерации.

На практике при оценке сорбционных особенностей сорбентов в некоторых случаях пользуются таким критерием, как коэффициент динамической нефтеемкости (V_{DH}), который зависит от толщины нефтяной пленки (h) и способности сорбента и сорбата растекаться на поверхности воды. Определяется V_{DH} по нижеприведенной формуле [5-7]:

$$V_{DH} = k_1 / k_2, \quad (7)$$

где k_1 – коэффициент растекаемости 1 кг сорбента на поверхности воды, $m^2/kg_{сорб.}$; k_2 – коэффициент растекаемости 1 кг нефти или нефтепродукта на поверхности воды ($m^2/kg_{нефти}$) при определенном значении плотности нефти (ρ_H) или нефтепродукта ($\rho_{НП}$). Значение k_2 определяется из следующей зависимости:

$$k_2 = 1/h \cdot \rho_H \quad (8)$$

Согласно этой зависимости, чем больше толщина нефтяного слоя и плотность нефти, тем меньше значение k_2 и, соответственно, больше величина динамической нефтеемкости.

После небольшой арифметической перестановки формулы (8) в зависимость (7) значение коэффициента динамической нефтеемкости примет следующий вид:

$$V_{DH} = k_1 \cdot h \cdot \rho_H \quad (9)$$

Следует при этом отметить, что с увеличением толщины нефтяного слоя наблюдается возрастание коэффициента динамической нефтеемкости сорбента, но при этом его величина не превышает значения его сорбционной емкости. В работах [5-7] было показано, что V_{DH} приближается к значению статистического коэффициента нефтеемкости или сорбционной емкости (V_c) только при толщине нефтяной пленки свыше 1.1 мм, т.е.

$$V_c = V_{DH} = G_H / G_c \quad (10)$$

В этом случае масса сорбента (кг), необходимая для сорбции разлитой нефти, определится из зависимости:

$$G_c = G_H / V_{DH} = G_H / k_1 \cdot h \cdot \rho_H, (11)$$

Подставив значение массы разлитой нефти (G_H) из формулы (1) в формулу (11), можно получить развернутую формулу для расчета количества сорбента, необходимого для сорбции разлитой нефти:

$$G_c = 0,785 \cdot D^2 / k_1 (12)$$

Заключение

Результаты многочисленных экспериментальных исследований однозначно свидетельствуют о преимуществе пенополимерных сорбентов в процессе сорбции нефти и нефтепродуктов с водной поверхности. Стало очевидно, что для своевременной локализации аварийных разливов на поверхности воды необходимо располагать данными относительно сорбционной емкости и макроструктуры сорбентов, а также иметь информацию о масштабе аварийного разлива. Согласно приведенным формулам, представляется возможным провести различные варианты расчета необходимых материальных и технических ресурсов для быстрой локализации аварийного разлива. Зная диаметр нефтяного пятна (m) и коэффициент растекаемости сорбента (m^2/kg) на поверхности воды, можно определить количество сорбента (kg), необходимое для сорбции разлитой нефти. При подборе сорбентов по установленным критериям и приведенным формулам расчета можно оценить эффективность сорбции в процессе локализации и сбора нефтяного пятна.

Литература

1. Кахраманлы Ю.Н. Исследование влияния кажущейся плотности и кратности регенерации полимерного сорбента на его сорбционную емкость // Процессы нефтехимии и нефтепереработки. 2009. Т. 10. № 3-4 (39-40). С. 299-304.
2. Кахраманлы Ю.Н. Исследование влияния кратности регенерации и плотности пенополимерных сорбентов на основе УПС на их сорбционную емкость по нефти и нефтепродуктам // Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья. 2010. № 1. С. 30-35.
3. Кахраманлы Ю.Н. Изотермы сорбции нефти и нефтепродуктов пенополивинилхлоридом // Нефтепереработка и нефтехимия. 2010. № 12. С. 42-45.
4. Гусейнов Э.Ю. Исследование процессов сорбции, переработки и утилизации нефтяных отходов. Автореф. дисс. канд. техн. наук. Баку. 2009.
5. Каменщиков Ф.А. Нефтяные сорбенты / Ф.А. Каменщиков, Е.И. Богомольный. Москва-Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика». 2005. 288 с.
6. Мерициди И.А. Локализация – один из важнейших этапов в ликвидации чрезвычайных ситуаций, обусловленных разливами нефти и нефтепродуктов на акваториях. / И.А. Мерициди, А.В. Шлапаков // Территория нефтегаз. 2005. № 12. С. 64-67.
7. Темирханов А.Д. Оценка некоторых свойств сорбентов при ликвидации нефтяных загрязнений. / А.Д. Темирханов, З.А. Темердашев, О.Л. Шпигун // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2005. № 2. С. 16-19.



Yu.N. Kahramanly

PETROLEUM PRODUCTS SORPTION BY POLYMER FOAM BASED ON A BLEND OF POLYETHYLENE AND ACRYLONITRILE-BUTADIENE-STYRENE

The results of evaluation criteria that determine the quality and efficiency of polymer foam sorbents in spills are presented. To develop an effective set of measures aimed at localization of emergency floods, the

basic criteria for the selection of polymer foam sorbents were established. A detailed description of these criteria, taking into account the peculiarities of water surface adsorption was given.

Key words: polymer foam, volume weight, sorptive capacity, macrostructure