

НОВЫЕ ПОДХОДЫ **и методологические принципы** РАСЧЕТА КОЛИЧЕСТВА **НЕФТЯНОГО** СОРБЕНТА, НЕОБХОДИМОГО для ОЧИСТКИ **ВОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ** ПРИ АВАРИЙНЫХ РАЗЛИВАХ

Разработаны формулы для расчета масштаба аварийного разлива, а также оперативной оценки количества пенополимерного сорбента, необходимого для проведения плана технологических мероприятий по локализации и ликвидации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов на водной поверхности.



Введение

По мере расширения объема добычи нефти с морского дна, а также в результате постоянного роста количества нефти и нефтепродуктов, транспортируемых танкерами и магистральными подводными трубопроводами, возрастает риск загрязнения водного пространства [1-3]. Предпринимающиеся меры не всегда оказываются достаточными или эффективными для экстренной локализации и ликвидации аварийных разливов. Техногенная катастрофа с разливом большого количества нефтепродуктов возникает обычно неожиданно на каком-то участке. В связи с этим для ликвидации последствий аварии требуется принятие своевременных мер по оперативной оценке масштаба аварии, по подготовке необходимого оборудования и емкостей.

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

Самое главное заключается в выборе метода очистки нефтяных разливов. При большой толщине нефтяного слоя (свыше 5 мм) предпочтительным является использование механических методов с применением различных насосов, скиммеров, черпалок и т.д. [4, 5]. При сравнительно низкой толщине нефтяной прослойки, до 5 мм, наиболее приемлемы сорбционные методы очистки с использованием нефтяных сорбентов.

За последние годы значительный интерес стали приобретать нефтяные сорбенты на основе вторичных полимерных материалов, в частности, пенополимерных сорбентов [6]. В результате проведенных систематических исследований по очистке водной поверхности от нефти и нефтепродуктов нами был разработан и исследован ряд гетерогенных пенополимерных сорбентов (ПС), представляющих особый класс гидрофобных нефтяных сорбентов, отличающихся высокой сорбционной емкостью, плавучестью, способностью к многократной сорбции [7-9].

*Адрес для корреспонденции: ibush@rambler.ru

Очевидно, что в процессе проведения комплекса мероприятий по локализации и ликвидации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов на водной поверхности необходимо, в первую очередь, располагать данными относительно масштаба аварии, количества разлитой нефти, её плотности и требуемого количества нефтяного сорбента. В связи с этим целью данной работы являлась разработка методологических принципов расчета основных параметров аварийного разлива, позволяющих грамотно подойти к подбору сорбентов и к оперативной ликвидации нефтезагрязненной водной поверхности.

Материалы и методы исследования

Получали в процессе экструзии полимерной композиции, содержащей газообразующий агент, сшивающий агент, гидрофобизатор. В итоге полученный композиционный материал представлял собой вспененный, гидрофобный, сшитый, сорбент с различной объемной массой (кажущейся плотностью). Объемную массу варьировали в пределах 20–550 кг/м³. Вспененный экструдат после экструзии с помощью гранулятора разрезался на крошки размером 5–7 мм.

В качестве сорбата использовали:

Бинагадинскую нефть Апишеронского полуострова — плотность 851 кг/м³ при 293 К, кинематическая вязкость 5,50 сст при 323 К, температура вспышки 433 К.

Мазут — плотность при 20 °С 945,3 кг/м³, условная вязкость при 100 °С 3,96, температура застывания -6 °С, температура воспламенения 223 °С, содержание серы 0,34 % мас., коксумость 4,85 % мас.

Дизельное топливо — плотность 860 кг/м³ при 293 К, кинематическая вязкость 19×10^{-6} м²/с при 323 К, температура вспышки 340 К.

Компрессорное масло марки К-19 — кинематическая вязкость 18,0 при 373 К, коксумость не более 0,5 %, кислотное число (мг КОН на 1 г масла) не более 0,04 мг, массовая доля золы не более 0,01 %, температура вспышки не ниже 518 К, температура застывания не выше 268 К, плотность 870 кг/м³.

Трансформаторное масло марки Т-1500 — кинематическая вязкость 8,0 сст при 323 К, кислотное число не более 0,01, температура застывания не выше 228 К, плотность 890 кг/м³.

Автомобильный бензин АИ-93 — выпускается плотностью не менее 755 кг/м³.

Объемную массу (кажущуюся плотность) сорбента определяли как отношение массы полимера на его геометрический объем. Размеры ячеек и пор в сорбенте определяли с помощью оптического микроскопа.

Сорбция проводилась следующим образом: на поверхность воды, содержащую пленку нефти и нефтепродукта, вводили заранее взвешенные крошки сорбента размером 5–7 мм. Через определенный промежуток времени сорбент изымали и взвешивали на аналитических весах. По разности весов до и после сорбции определяли количество сорбированного сорбата. Сорбционную емкость определяли из отношения поглощенной нефти (или нефтепродукта) на исходный вес сорбента.

Для определения кратности регенерации образцы сорбента после сорбции центрифугировали, взвешивали, определяли сорбционную емкость и снова использовали в процессе сорбции. Этот процесс многократно повторялся.

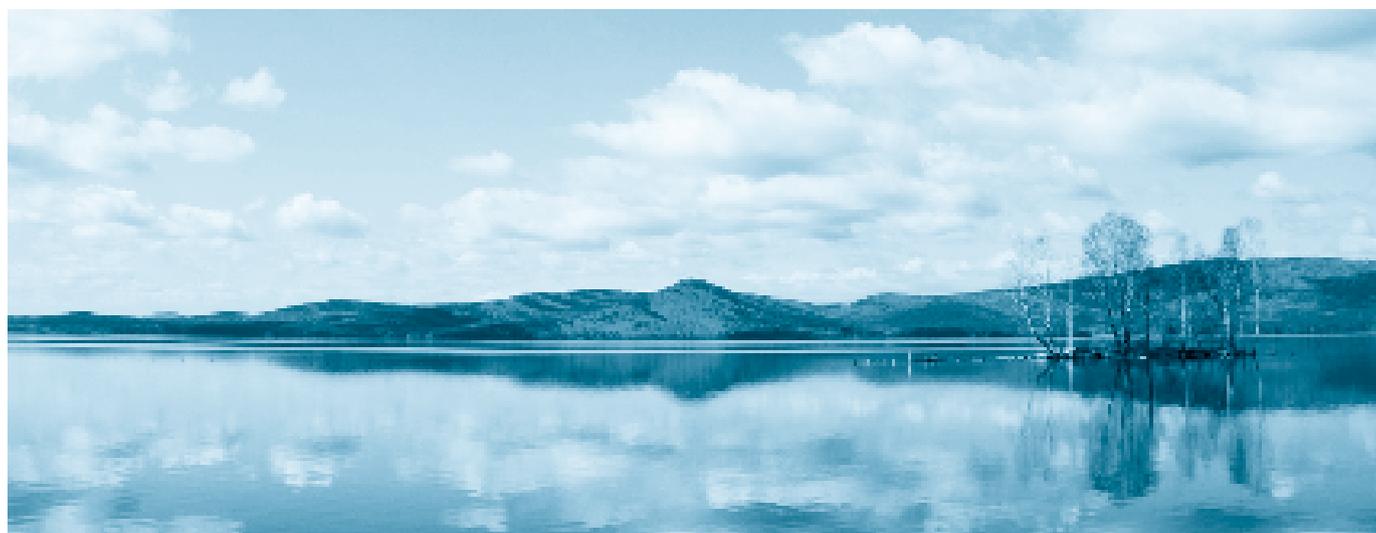


Таблица 1

Оценочные данные по расходу сорбентов на основе пенополиуретана для очистки водной поверхности от нефти. Площадь поверхности 1000 м² и толщина нефтяного слоя 1 мм

№	Объемная масса сорбента, ρ _с , кг/м ³	Максимальный разовый расход сорбента для покрытия поверхности в 1000 м ² , G _н , кг	Средняя сорбционная емкость по нефти, V _с , кг/кг	Разовое максимально сорбированное количество нефти на участке в 1000 м ² , G _у , кг	Минимальное количество сорбента для сбора нефти на участке в 1000 м ² с толщиной пленки 1 мм, G _с , кг
1	20	75	25	1875	34
2	55	206	18.0	3713	47
3	175	656	13.2	8663	64
4	335	1256	6.1	7663	140
5	510	1913	2.5	4781	340

Результаты и их обсуждение

Для проведения сопоставительного анализа качественных характеристик сорбентов расчеты необходимо производить применительно к загрязненной поверхности площадью в 1000 м² и при толщине нефтяного слоя на водной поверхности в пределах 1 мм. Нами экспериментально было установлено, что из-за различия в конфигурации крошек сорбентов последние на выделенном участке только на 70-80 % осуществляют «ковровое» покрытие поверхности. Поэтому при расчетах на участке в 1000 м² рабочая или фактическая контактная ковровая поверхность с сорбентом составляет в среднем 750 м². Если известна толщина сорбента (5 мм), то фактический полимерный объем сорбента на площади в 1000 м² (750 м²) составит: V_ф = 750 · 0,005 = 3,75 м³, (1)

Произведение фактического объема сорбента на его плотность позволит при толщине нефтяной пленки в 1 мм определить одноразовое максимально допустимое расходное весовое количество сорбента на площади водной поверхности в 1000 м², который рассчитывается по разработанной нами нижеприведенной формуле:

$$G_n = V_{\phi} \cdot \rho_c = 3,75 \cdot \rho_c, \text{ кг} \quad (2)$$

Зная объемную массу сорбента (ρ_с), можно по формуле (2) определить примерное его количество необходимое для коврового

покрытия загрязненной нефтью площади размером в 1000 м².

Принимая во внимание, что сорбционная емкость (V_с) выражает содержание сорбированной нефти или нефтепродукта в 1 кг сорбента (кг/кг), то максимально возможное количество сорбированного углеводорода на площади в 1000 м² при ковровом покрытии водной поверхности определится по формуле:

$$G_y = V_c \cdot G_n = 3,75 \cdot \rho_c \cdot V_c, \text{ кг} \quad (3)$$

При выполнении работ по ликвидации аварийных разливов немаловажное значение приобретает проведение расчетов для определения минимально допустимого количества сорбента, требуемого для разового сбора нефти на участке в 1000 м². Простые арифметические расчеты показывают, что разлитая на площади в 1000 м² и толщине пленки на водной поверхности в 1 мм нефть или нефтепродукт имеет объем в 1 м³. Тогда весовое содержание разлитой нефти или нефтепродукта (G_н) на этой площади будет численно равна ее плотности (ρ_н), т.е. G_н = 1 м³ · ρ_н.

К примеру, плотность Бинагадинской нефти составляет 851 кг/м³, т.е. 1 м³ нефти весит 851 кг. Тогда расчетное количество ПС, необходимое для разового сбора нефти на участке в 1000 м² (1 м³ нефти) и толщине пленки 1 мм определится из формулы:

$$G_c = G_n / V_c = 851 / V_c, \text{ кг} \quad (4)$$

Очевидно, что расход сорбента напрямую связан с его объемной массой (кажущейся плотностью). Поэтому, чем ниже будет значение объемной массы сорбента (ρ_c), тем больше будет его газовый объем и, соответственно, тем меньше будет его одноразовый расход (G_c) для сбора нефти и нефтепродуктов с водной поверхности площадью в 1000 м².

Согласно данным, приведенным в табл. 1, с увеличением объемной массы ПС наблюдается закономерное повышение максимального разового расхода сорбента для покрытия площади в 1000 м². Независимо от типа полимера определение величины этого показателя дает специалистам важную информацию о примерных расходах ПС для покрытия загрязненного участка. Подобную практику использования сорбентов можно применить только в крайних случаях, т.е. когда требуется проведение срочных мероприятий для чрезвычайного и быстрого сбора разлитого нефтепродукта. Такая срочность имеет место обычно в том случае, когда возникает опасная экологическая техногенная обстановка в аварийной зоне или же ожидается резкое ухудшение погодных условий, при которых будет приостановлено выполнение работ по ликвидации аварийных разливов.

Как показали результаты наших исследований, при более благоприятных погодных условиях использование такого

Ключевые слова: пенополимерный сорбент, объемная масса, сорбционная емкость, макроструктура

неоправданно большого расхода сорбента можно избежать, если правильно построить план мероприятий по ликвидации аварийных разливов. В частности, нами было установлено, что для эффективного сбора нефти вовсе не обязательно, чтобы изначально вся поверхность загрязненной воды была покрыта «ковром» ПС. Как видно из табл. 1, расчетное минимальное количество сорбента для разового сбора нефти с водной поверхности существенно ниже. Так, например, при объемной массе сорбента, равной 20, 55, 175, 335 и 510 кг/м³, расчетный минимальный разовый расход сорбента (G_c) снижается, соответственно, в 2,2; 4,4; 10,3; 9,0 и 5,6 раз по сравнению с $G_{н1}$. Это достигается при одноразовом использовании сорбентов.

Следует также принять к сведению, что ПС обладают способностью к многократной регенерации с кратностью, как минимум, 10. Поэтому полагали, что чем больше кратность регенерации (n) сорбента, тем выше эффективность его использования. При этом расчетный минимальный расход сорбента с учетом возможных потерь в процессе 10-ти кратной регенерации уменьшится, соответственно, уже в 22, 44, 103, 90 и 56 раз. Так как сорбционная емкость сорбента после регенерации нефти снижается примерно на 20 %, считали необходимым сохранить некоторый запас сорбента в процессе многократной регенерации, в связи с чем значение сорбционной емкости приравнивали ориентировочно $0,8 \cdot V_c$. Это довольно большая экономия материальных средств, которая значительно расширяет перспективную возможность широкого использования ПС в процессе локализации и ликвидации аварийных разливов.

С учетом кратности регенерации (n) формулу (4) в окончательном виде можно представить в следующем виде:

$$G_c = G_{н1} / 0,8 \cdot V_c \cdot n = 1,25 \cdot G_{н1} / V_c \cdot n, \text{ кг (5)}$$

Таким образом, зная плотность или весовое содержание нефти в 1 м³ нефти, а также сорбционную емкость сорбента и кратность регенерации, можно с максимальной точностью определить расчетное весовое количество сорбента, необходимое для сбора нефти с загрязненной водной поверхности площадью в 1000 м² и толщине пленки 1 мм.

При изменении площади или толщины нефтяной пленки необходимо провести коррекцию формулы (5) — ввести коэффициенты, позволяющие использовать ее при

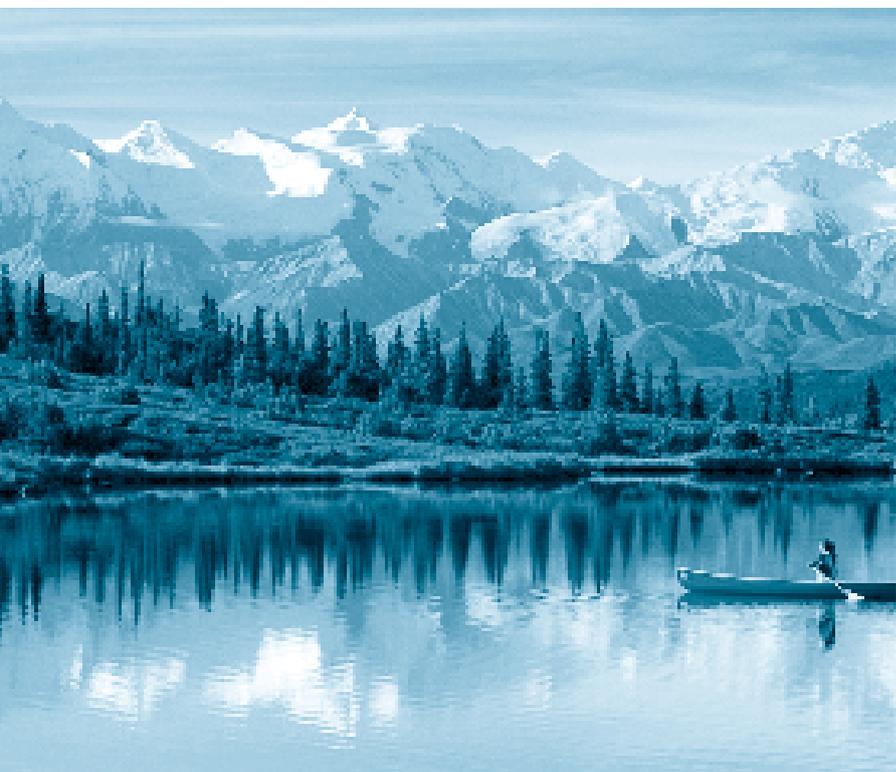


Таблица 2

Расчет коэффициента эффективности использования ПС на основе индивидуальных полимеров применительно к возможной ликвидации аварийного разлива нефти массой 1000 т

№	Полимерный состав сорбента	Сорбционный объем V_c , кг/кг	Скорость сорбции, V_i (кг/кг)/мин	Кратность регенерации, n	Коэффициент регенерации, K_{per}	Цена 1кг сорбента долл.США C_1	Коэффициент эффективности применения
1	ПЭ	8,7	0,11	10	0,72	1,5	4,6
2	ЛПЭНП	10,2	0,13		0,79	1,5	6,9
3	ПС	17,0	0,20		0,80	1,7	16,0
4	УПС	18,0	0,21		0,77	1,7	17,3
5	АБС	16,4	0,18		0,72	1,8	4,0
6	ПУ	18,0	0,22		0,80	1,6	19,8
7	ПВХ	15,4	0,19		0,79	1,4	16,5
8	ПА	20,0	0,25		0,77	1,7	22,6

различных масштабах аварийных разливов на водной поверхности:

$$G_c = (1,25 \cdot G_n / V_c \cdot n) \cdot K_s \cdot K_n, \text{ кг} \quad (6)$$

где K_s – коэффициент, учитывающий изменение площади загрязнения, который определяется из соотношения $S/1000$; S – площадь водной поверхности загрязненной нефтью, m^2 . Площадь нефтяного загрязнения можно ориентировочно определить после того, как будут проведены замеры длины бонового заграждения, m . Зная длину окружности бонового заграждения (L , m) можно определить диаметр и, соответственно, площадь загрязненной поверхности.

K_n – коэффициент, учитывающий изменение толщины нефтяной пленки, который определяется из соотношения $h/0,001$; h – толщина нефтяной пленки, m .

При введении значений коэффициентов, учитывающих площадь загрязнения ($S/1000$) и толщину нефтяной пленки ($h/0,001$), обобщенная формула (6) в окончательном виде примет следующий вид:

$$G_c = 1,25 \cdot G_n \cdot S \cdot h / V_c \cdot n, \quad (7)$$

Согласно выведенной нами формуле (7), с ростом объема аварийного разлива нефти или нефтепродукта, площади загрязнения и толщины пленки на водной поверхности количество сорбента, необходимое для многократного использования, возрастает.

В зависимости от типа нефтепродукта будут изменяться значения G_n и V_c . Так, например, если для $1 m^3$ нефти на участке в $1000 m^2$ значение G_n равно 851, то для мазута, дизельного топлива, компрессорного

масла, трансформаторного масла, автомобильного бензина его значение в $1 m^3$ составляет, соответственно, 945, 860, 870, 890, 755 кг. Тогда формула (7) будет выглядеть следующим образом:

$$G_c = 1064 \cdot S \cdot h / V_c \cdot n, \text{ кг} - \text{ для нефти} \quad (8)$$

$$G_c = 1181 \cdot S \cdot h / V_c \cdot n, \text{ кг} - \text{ для мазута} \quad (9)$$

$$G_c = 1075 \cdot S \cdot h / V_c \cdot n, \text{ кг} - \text{ для дизельного топлива} \quad (10)$$

$$G_c = 1088 \cdot S \cdot h / V_c \cdot n, \text{ кг} - \text{ для компрессорного масла} \quad (11)$$

$$G_c = 1113 \cdot S \cdot h / V_c \cdot n, \text{ кг} - \text{ для трансформаторного масла} \quad (12)$$

$$G_c = 944 \cdot S \cdot h / V_c \cdot n, \text{ кг} - \text{ для автомобильного бензина АИ 93} \quad (13)$$

Нами неоднократно было показано, что для каждого типа нефтепродукта необходимо подбирать ПС определенной объемной массы, при которой сорбционная емкость принимает наиболее высокие значения. Так, например, оптимальными для нефти и мазута были сорбенты с объемной массой, равной $20-80 \text{ кг}/m^3$, для нефтяных масел – $280-340 \text{ кг}/m^3$, для дизельного топлива и автомобильного бензина – $420-550 \text{ кг}/m^3$ [7-9].

Таблица 3

Расчет коэффициента эффективности использования ПС на основе смеси полимеров применительно к возможной ликвидации аварийного разлива нефти массой 1000 т

№	Состав сорбента 50/50	Сорбционный объем, V_c , кг/кг	Скорость сорбции, V_i (кг/кг)/мин	Кратность регенерации, n	Коэффициент регенерации, K_{per}	Цена 1кг сорбента долл. США C_1	Коэффициент эффективности применения
1	ПЭ+ПС	21,8	0,27	10	0,87	1,8	28,5
2	ПЭНП+УПС	25,0	0,32		0,87	1,8	38,6
3	ПЭНП+АБС	30,5	0,32		0,84	2,0	41,0
4	ПА+ПС	30,3	0,38		0,78	2,0	44,9
5	ПА+УПС	28,7	0,36		0,75	2,0	38,7
6	ПА+АБС	36,0	0,45		0,71	2,1	54,8
7	ПП+ПС	26,4	0,33		0,74	2,0	32,2
8	РПП+ПС	24,2	0,30		0,79	2,0	28,7
9	ЛПЭ+ПС	22,4	0,28		0,80	2,0	25,1

При подведении итогов по подбору сорбентов, предназначенных для использования при аварийных ситуациях, очень важно правильно подойти к оценке степени эффективности их применения с учетом основных технологических характеристик. Для этого можно воспользоваться известной эмпирической формулой, в которую входят основные свойства сорбентов, позволяющие произвести расчет их коэффициента эффективности использования [2]:

$$K_{эф} = \frac{V_c \cdot V_i \cdot n \cdot K_{per}}{C_1}, \quad (14)$$

где $K_{эф}$ — коэффициент эффективности применения того или иного сорбента; V_c — сорбционный объем сорбента, кг/кг; V_i — скорость сорбции нефти или нефтепродукта, (кг/кг)/мин.; n — кратность регенерации; K_{per} — коэффициент регенерации; C_1 — цена сорбента за 1 кг.

Для наглядности в табл. 2 и 3 приводятся расчетные данные для определения коэффициента эффективности использования ряда ПС, полученных на основе индивидуальных полимеров и их смесей. Анализируя приведенные в таблицах данные, можно установить, что сравнительно высокие коэффициенты эффективности применения приходятся на долю ПС, полученных на основе полимерных смесей. При этом самые высокие значения этого коэффициента имеют сорбенты на основе смесей ПА+стирольные пластики. Последнее обстоятельство объ-

ясняется тем, что для сорбентов на основе смеси полимеров характерны, в первую очередь, высокие значения сорбционной емкости по нефти и скорости сорбции в диффузионном объеме.

Заключение

Таким образом, разработанные нами формулы (7–13) являются универсальными, т.к. позволяют практически независимо от масштаба аварийных разливов быстро определить расходное количество ПС, предназначенных для проведения комплекса мероприятий по селективной очистке водной поверхности от нефти и нефтепродуктов. Проведенные исследования по определению эффективности применения сорбентов показали существенное преимущество ПС, полученных на основе смеси полимеров.

Литература

1. Веприкова Е.В. Особенности очистки воды от нефтепродуктов с использованием нефтяных сорбентов, фильтрующих материалов и активных углей / Е.В. Веприкова, Е.А. Терещенко, Н.В. Чесноков и др. // J. Fed. Univ. Chem. 2010. № 3. P. 285-304.
2. Каменщиков Ф.А. Нефтяные сорбенты / Ф.А. Каменщиков, Е.И. Богомольный. Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2003. 268 с.

3. Паренаго О.П. Экологические проблемы химии нефти (Обзор) / О.П. Паренаго, С.Л. Давыдова // Нефтехимия. 1999. № 1. С. 3-13.
4. Самойлов Н.А. Сорбционный метод ликвидации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов / Н.А. Самойлов, Н.Р. Хлесткин, А.В. Шеметов, А.А. Шаммазов. М.:Химия, 2001. 189 с.
5. Хлесткин Р.Н. Анализ работы конструкций нефтесборщиков адгезионного типа с барабанным рабочим элементом / Р.Н. Хлесткин, Н.А.Самойлов, Р.Х. Мухутдинов и др. // Экологическая и промышленная безопасность, 2006. № 2. С.118-121.
6. Набаткин А.Н. Применение сорбентов для ликвидации аварийных разливов / А.Н. Набаткин, В.Н. Хлебников // Нефтяное хозяйство, 2000. № 11. С. 61-65.
7. Кахраманлы Ю.Н. Особенности сорбции нефтепродуктов пенополимерными

- сорбентами на основе смеси ПЭ с АБС–пластиком // Вода: химия и экология. 2012. № 1. С. 65-70.
8. Кахраманлы Ю.Н. Исследование процесса сорбции нефти и нефтепродуктов с водной поверхности сорбентами на основе пенополистирола // Нефтехимия, 2011. Т. 51. № 5. С. 392-396.
9. Кахраманлы Ю.Н. Сорбционные характеристики сорбентов на основе пенополивинилхлорида / Ю.Н. Кахраманлы, Р.Ш. Гаджиева // Химия и технология топлив и масел. 2011. № 6. С. 36-40.



Yu.N. Kakhramanli

NEW APPROACHES AND METHODOLOGICAL PRINCIPLES IN COMPUTING AN OIL SORBENT QUANTITY REQUIRED FOR WATER SURFACE TREATMENT AFTER AN ACCIDENTAL SPILL

Formulas calculating an emergency scale and a foam-polymer quantity required for carrying out technological actions for oil spill response on water surface are developed.

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