С.В. Чувилин

(Нижегородский учебный центр ФПС; e-mail: chuvilin-sv@mail.ru)

МЕТОДИКА РАСЧЁТА КОЛИЧЕСТВА АДСОРБЦИОННО-АКТИВНОГО ОГНЕТУШАЩЕГО ПОРОШКА ДЛЯ ЛИКВИДАЦИИ РАЗЛИВОВ НЕФТЕПРОДУКТОВ

Приведён анализ факторов, влияющих на процесс адсорбции нефтепродуктов. Разработана методика определения адсорбционной активности адсорбционных огнетушащих порошков. Предложены формулы расчёта адсорбционной активности и удельного расхода адсорбционного огнетушащего порошка.

Ключевые слова: ликвидация, разлив, нефтепродукты, адсорбция, порошок.

S.V. Chuvilin

METHOD CALCULATION OF QUANTITY ADSORPTION-ACTIVE FIRE EXTINGUISHING POWDER FOR LIQUIDATION OF FLOODS OF OIL PRODUCTS

Analysis of factors affecting to the process adsorption of oil products. developed a method for determining the adsorption activity of the adsorption of fire extinguishing powders. Proposed formulas for calculating the adsorption activity and the specific charge of the adsorption of fire extinguishing powder.

Key words: liquidation, flood, oil products, adsorption, powder.

Статья поступила в редакцию Интернет-журнала 3 февраля 2011 г.

Введение

В настоящее время широкое распространение получили автоматические установки порошкового пожаротушения и порошковые огнетушители. Данные средства, заряженные адсорбционными огнетушащими порошками, могут быть использованы для ликвидаций аварий, связанных с разливом нефтепродуктов. В связи с чем целесообразно провести испытания с целью оценки возможности ликвидации аварийных разливов адсорбционными огнетушащими порошками [1, 2]. Актуально использование данных порошковых составов для защиты автозаправочных станций, магазинов по продаже горюче-смазочных материалов, складов ЛВЖ и ГЖ, а также транспортных средств, где в случаях аварийных разливов нефтепродуктов, когда их обработка адсорбционным огнетушащим порошком снижает пожарную опасность и предотвращает возможное воспламенение.

Для обоснования рекомендаций по защите данных объектов необходимо провести аналитические и экспериментальные исследования по определению количества адсорбционного огнетушащего порошка, используемого в средствах обработки разливов и пожаротушения. Для этого необходимо исследовать адсорбционную активность огнетушащих порошков на различных нефтепродуктах и выявить факторы, влияющие на её изменение.

Исследованиями установлено, что адсорбция представляет собой поглощение одного вещества другим и зависит от множества факторов. Анализ литературы [3-5] показал, что основные разработки по определению адсорбционной активности адсорбентов велись в области очищения сточных вод и растворов от органических примесей, и нет показателей адсорбции по поглощению чистого вещества.

При обработке разлива нефтепродукта адсорбционным порошком можно выделить три основных фактора, которые существенно влияют на процесс адсорбции: природа адсорбента, природа адсорбтива (нефтепродукта) и условия окружающей среды, при которых происходит процесс адсорбции.

1. Природа адсорбента

Удельная поверхность адсорбента $S_{yд}$ (M^2/z). Согласно положениям мономолекулярной теории адсорбции Ленгмюра и полимолекулярной теории адсорбции БЭТ [4], концентрация адсорбтива происходит на границе раздела фаз, поэтому с увеличением поверхности адсорбента увеличивается его адсорбционная активность.

Удельный объём пор $V_{\text{пор}}$ ($M^3/2$), порозность адсорбента ε — отношение объёма пор к объёму адсорбента. Согласно положениям теории объёмного заполнения микропор Дубинина и теории капиллярной конденсации в переходных порах [4], при адсорбции происходит объёмное заполнение адсорбтивом пор адсорбента, поэтому с увеличением объёма пор адсорбента увеличивается его адсорбционная активность.

Гранулометрический состав, размер частиц и дисперсность адсорбента. В зависимости от способа тушения огнетушащими порошками (объёмное или поверхностное тушение пожара) используется разный дисперсионный состав огнетушащих порошков (от 50 до 200 мкм). С увеличением дисперсности увеличивается удельная поверхность адсорбента и соответственно его адсорбционная активность.

2. Природа адсорбтива (нефтепродукта)

Молекулярная масса. Согласно [5], установлено, что увеличение молекулярного веса вещества способствует большей адсорбируемости, тогда как разветвленность отрицательно влияет на адсорбируемость. Данный фактор подтверждается тем, что, согласно [6], по мере увеличения диапазона кипения нефтяных фракций молекулярная масса плавно увеличивается от 90 (для фракций 50-100 °C) до 480 (для 550-600 °C), а согласно [7] установлено, что адсорбция тем больше, чем выше температура кипения вещества.

Вязкость жидкости характеризует способность оказывать сопротивление перемещению одной её части относительно другой, поэтому основное воздействие она будет оказывать на скорость адсорбции, также установлено [6], что с увеличение размера молекул и молекулярной массы вязкость нефтепродукта возрастает.

Поверхностное натяжение и растворимость нефтепродуктов основное влияние будут оказывать при адсорбции веществ из растворов. Согласно [4, 5], из растворов лучше адсорбируются те вещества, у которых поверхностное натяжение и растворимость меньше. Жидкости с малым поверхностным натяжением обычно хорошо смачивают поверхности. Например, углеводороды, имеющие малые значения поверхностного натяжения, смачивают практически любую поверхность. Ртуть же, имеющая большое значение поверхностного натяжения, практически не смачивает твердые тела.

3. Условия окружающей среды, при которых происходит процесс адсорбции

Температура. Адсорбция – процесс экзотермический, поэтому при повышении температуры величина адсорбции снижается, но с увеличением температуры увеличивается скорость диффузии и подвижность адсорбируемых веществ и соответственно повышается скорость адсорбции.

Давление и концентрация веществ. Адсорбция всегда возрастает с повышением равновесного давления или концентрации.

Влияние катализатора. Согласно [5], установлено, что с присутствием катализатора адсорбционная активность некоторых веществ увеличивается.

Учитывая данные факторы формулу для определения адсорбционной активности можно представить в виде:

$$A = K_{\text{адсорбента}} \cdot K_{\text{адсорбтива}} \cdot K_{\text{окружающей среды}}.$$
 (1)

Для определения адсорбционной способности адсорбционно-активных огнетушащих порошков предлагается *методика*, которая также может быть использована для контроля качества выпускаемых адсорбционных огнетушащих порошков.

Оборудование и метод проведения экспериментов

Цель исследования: определить адсорбционную активность в зависимости от:

- дисперсного состава шунгита;
- процентного содержания шунгита в адсорбционном огнетушащем порошке;
 - физических свойств нефтепродуктов;
- температуры, при которой происходит процесс адсорбции. Для моделирования положительных и отрицательных температур использовались печь и морозильная камера, где выдерживалась колба с нефтепродуктом до анализируемой температуры.

Метод основан на определении массы адсорбента и объёма поглощенных им нефтепродуктов.

Аппаратура:

- стеклянный мерный цилиндр 500 мл ГОСТ 1770-74;
- весы с пределом взвешивания не менее 500 z и погрешностью не более 0.1 z (ВЛТ-500-M);
 - сита лабораторные 0,05; 0,1; 0,2 мм, ГОСТ Р 51568-99.

Материалы:

Согласно [1], в качестве адсорбента в рецептуре адсорбционно-активных порошков используется шунгит с развитой удельной поверхностью, размером частиц 0,05-0,2 *мм* и созданные на его основе адсорбционные огнетушащие порошки с различным процентным содержанием шунгита (табл. 1).

Перечень исследуемых адсорбентов

Марка порошка	Содержание шунгита, %
Волгалит АВС 40-10-4 (900)	10
АВС-ОСОРБ 50-30-3 (720-850)	30
АВС-УСОРБ 40-40-3 (720-850)	40
АВС-АСОРБ 30-50-3 (720-850)	50
Шунгит 0,05 мм	100
Шунгит 0,1 мм	100
Шунгит 0,2 мм	100

В качестве адсорбтива в эксперименте исследовались нефтепродукты, которые используются в народном хозяйстве и включают в себя широкий спектр показателей по плотности, вязкости и средней величине молярной массы. В табл. 2 представлены физико-химические свойства нефтепродуктов [6]:

- гексан, ТУ 2631-003-05807999-98;
- бензин, А-76 ГОСТ 2084-77;
- дизельное топливо зимнее, ГОСТ 305-82;
- минеральное масло, М-8В ТУ 0253-104-04001396-03;
- трансмиссионное масло, ТАД 17 ТУ 0253-048-04001396-02;
- мазут топочный;
- нефть (Оренбургская область).

Таблица 2

Физико-химические свойства нефтепродуктов

Физико-химические своиства нефтепродуктов									
Параметр	Единицы измере- ний	Нефтепродукты							
		Гек- сан	Бен- зин A-76	Дизельное топливо	Неф ть	M-8B	ТАД-17	Мазут	
Химическая формула	-	C ₆ H ₁₄	ı	-	ı	-	-	-	
Молярная масса	М, г/моль	86,18	156,5	197,5	240	340	460	600	
Кинематиче- ская вязкость при 20 °C	η, <i>cCm</i>	0,4	0,65	6	13	200	450	1000	
Плотность при 20 °C	ρ, κг/л	0,659	0,73	0,82	0,85	0,891	0,9	0,95	

Для создания условий разлива нефтепродуктов на поверхности водоёма использовалась вода дистиллированная, ГОСТ 6709.

Проведение испытаний

Последовательность проведения испытаний показана на рис. 1.



Рис. 1. Последовательность проведения испытаний

В стеклянный мерный цилиндр последовательно заливается 300 ± 0.5 мл дистиллированной воды и 50 ± 0.5 мл ($V_{\text{H/II}}$) нефтепродукта. Отдельно готовится навеска адсорбента ($m_1 = 100 \pm 0.1$ г) Адсорбент аккуратно малыми порциями равномерно наносится на поверхность нефтепродукта до тех пор, пока не произойдет адсорбция всего нефтепродукта. Если нефтепродукт имеет большую вязкость, то для ускорения адсорбции производится перемешивание. Определяется масса остатка адсорбента m_2 и заносится в протокол испытаний.

Для определения десорбции испытуемый сосуд в герметичном виде (для исключения испарения нефтепродукта) выдерживается в условиях лаборатории в течение 24 часов, затем замеряется объём высвободившегося нефтепродукта — объём десорбции $V_{\rm д}$ (т.е. слой над водой) и заносится в протокол испытаний.

Показания снимаются через каждый час.

За результат испытаний принимают среднее арифметическое результатов трех параллельных определений.

Обработка результатов осуществляется по следующим формулам:

масса адсорбента
$$m_{\rm a} = m_1 - m_2, \, \varepsilon;$$
 (2)

объём нефтепродукта

 $V_{\scriptscriptstyle \mathrm{H/\Pi}} = 50$ мл;

объём десорбции нефтепродукта в течение 24 часов $V_{\rm д}$, мл;

объём нефтепродукта после десорбции
$$V_{\rm пд} = V_{\rm H/\Pi} - V_{\rm д};$$
 (3)

активность адсорбента по объёму
$$A_V = \frac{V_{\Pi \Lambda}}{m_a}, \, M \Lambda / \mathcal{E}; \qquad (4)$$

активность адсорбента по массе
$$A_m = \frac{V_{\text{пд}} \times \rho}{m_a}$$
, z/z . (5)

Вывод формулы коэффициента адсорбента

Полученные в ходе эксперимента величины адсорбционной активности шунгита разной дисперсности и адсорбционных порошков с разным содержанием шунгита приводятся к относительным величинам, где за основу $K_{\rm ag} = 1$

взята величина адсорбционной активности шунгита фракцией 50 мкм. Тогда коэффициент адсорбента будет определятся по формуле:

$$K_{\text{ad}_{\text{cp}}} = (K_{0,05}E_{0,05} + K_{0,1}E_{0,1} + K_{0,2}E_{0,2}) \cdot K_{\%}, \tag{6}$$

где $K_{0,05}$ — относительная величина адсорбции порошка с соответствующим размером частиц;

 $E_{0,05}$ — процентное соотношение порошка с соответствующим размером частиц;

 $K_{\%}$ — относительная величина адсорбционной активности в зависимости от процентного содержания шунгита в адсорбционном порошке.

Расчёт формулы коэффициента адсорбтива

Если величину адсорбционной активности шунгита по массе нефтепродукта A_m , z/z разделить на молекулярную массу нефтепродукта M, z/моль, то получим величину мольной адсорбции A, моль/z, физический смысл которой показывает, сколько молей нефтепродукта адсорбируется одним граммом адсорбента:

$$A = \frac{A_m}{M} \,. \tag{7}$$

Преобразуя формулу (7) получим, что величина адсорбционной активности нефтепродукта по массе равна:

$$A_m = A \cdot M, \tag{8}$$

а так как величина адсорбционной активности нефтепродуктов по объёму A_{ν} , M n / 2 равна

$$A_{v} = \frac{A_{m}}{\rho},\tag{9}$$

то, соединяя формулы (8) и (9), получим

$$A_{v} = \frac{A \cdot M}{\rho},\tag{10}$$

где A_{v} – величина адсорбционной активности нефтепродуктов по объёму, $\mathit{мл/z}$;

 A_m – величина адсорбционной активности нефтепродукта по массе, ε/ε ;

A — величина мольной адсорбции, определяемая экспериментально, моль/z;

M – средняя молекулярная масса нефтепродукта, $\epsilon / M o \pi b$;

 ρ – плотность нефтепродукта, $\kappa \epsilon / \pi$.

Коэффициент нефтепродукта $K_{\text{н/п}}$ будет равен:

$$K_{\text{H/II}} = A_{\nu} = \frac{A \cdot M}{\rho}$$
.

Вывод формулы коэффициента окружающей среды

При расчёте величины адсорбции и удельного расхода адсорбционного огнетушащего порошка необходимо учитывать условия среды и температуру, при которой хранятся или эксплуатируются нефтепродукты. Результаты экспериментов при температуре 25 °C и атмосферном давлении позволяют определить величину адсорбционной активности при стандартных условиях. Для моделирования положительных и отрицательных температур использовались печь

и морозильная камера, где выдерживалась колба с нефтепродуктом до анализируемой температуры.

Полученные в ходе эксперимента величины адсорбционной активности адсорбента при различных температурах необходимо привести к относительным величинам, где за основу $K_{oc} = 1$ возьмём величину адсорбционной активности шунгита дисперсностью 0,05 *мм* при температуре 25 °C.

Выводы

Учитывая все факторы, влияющие на процесс адсорбции, величину адсорбционной активности адсорбционного огнетушащего порошка для различных нефтепродуктов можно рассчитать по формуле:

$$A_{v} = A \cdot \frac{M}{\rho} \cdot K_{\text{ад}} \cdot K_{\text{ос}}, \text{мл/г},$$
 (11)

где A — величина мольной адсорбции нефтепродуктов на шунгите дисперсностью 0,05 mm при стандартной температуре 25 $^{\circ}$ C (определяется экспериментально);

M – средняя молекулярная масса нефтепродукта, $\epsilon/моль$;

 ρ – плотность нефтепродукта, $\kappa z/n$;

 $K_{\rm ag}$ — коэффициент адсорбента в зависимости от гранулометрического состава используемого шунгита и его процентного содержания в огнетушащем порошке;

 $K_{\rm oc}$ – коэффициент окружающей среды при расчётной температуре.

Рассчитать удельный расход адсорбирующего порошка для адсорбции полного объёма нефтепродукта можно по формуле:

$$S_{y\partial} = \frac{1}{A_V}, \, \mathcal{E}/M\pi. \tag{12}$$

Методику определения адсорбционной активности адсорбционного огнетушащего порошка для различных нефтепродуктов можно использовать для контроля качества выпускаемых адсорбционно-активных огнетушащих порошков.

Литература

- 1. **Чувилин С.В.** Огнетушащие порошковые составы двойного назначения // Матер. 14-й науч.-техн. конф. "Системы безопасности" СБ-2006. М.: Академия ГПС МЧС России, 2006.
- 2. *Назаров В.П. Чувилин С.В. Коротовских Я.В.* Информатизация инновационных методов ликвидации аварийных розливов нефти и нефтепродуктов в акватории морской среды // Матер. 19й науч.-техн. конф. "Системы безопасности" СБ-2010. М.: Академия ГПС МЧС России, 2010.
- 3. *Кельцев Н.В.* Основы адсорбционной техники. Изд. 2-е, перераб. и доп. М.: Химия, 1984.
- 4. *Пальтиель Л.Р.*, *Зенин Г.С.*, *Волынец Н.Ф.* Физическая химия. Поверхностные явления и дисперсные системы. Учебное пособие. С.-Пб.: СЗТУ, 2004. 68 с.
- 5. *Рудин М.Г.* Проблемы и перспективы применения пористых адсорбентов для очистки сточных вод от органических соединений. Обзор по данным отечественной и зарубежной печати за 1957-1978 гг. Центральный научно-исследовательский институт "Электроника" Москва, 1978. Выпуск 9 (664).
 - 6. Справочник нефтепереработчика. Л.: Химия, 1989.
 - 7. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. Изд. 2-е, перераб. и доп. М.: Химия", 1975.