

А.Н. Луценко

(Дальневосточный государственный университет путей сообщения, г. Хабаровск;
e-mail: andyhab@mail.ru)

О ПРИМЕНЕНИИ ИННОВАЦИОННЫХ СОРБЕНТОВ И УСТРОЙСТВ ДЛЯ ЛИКВИДАЦИИ РАЗЛИВОВ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ

Приведён анализ использования сорбентов при ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов. Приведены результаты разработки нового устройства по ликвидации разливов нефти. Даны рекомендации по производству инновационных сорбентов на основе зерновых культур, дано описание устройства по производству такого сорбента.

Ключевые слова: разливы, нефтепродукты, сорбенты, устройство, загрязнения.

A.N. Lutsenko

ABOUT APPLICATION OF INNOVATIVE SORBENTS AND DEVICES FOR LIQUIDATION OF FLOODS OF OIL AND MINERAL OIL

Analysis of application of sorbents at liquidation of floods of oil and mineral oil. Results of working out of the device on liquidation of floods of oil are presented. The recommendations about manufacturing of innovative sorbents are given, a description of the device to produce of such a sorbent.

Key words: floods, mineral oil, sorbents, the device, pollution.

Нефтяная отрасль является главной на сегодня для мировой экономики, поэтому добыча нефти постоянно увеличивается, что сопровождается значительным загрязнением окружающей среды. Нефть входит в список десяти главных загрязнителей биосферы. Наибольшую опасность представляют разливы нефти.

Разливы нефти могут произойти на любом из этапов добычи, хранения или транспортировки нефти. Потенциальными источниками разливов нефти можно назвать фонтанирование скважины во время подводной разведки или добычи, выбросы или утечки из подводных трубопроводов, утечки из резервуаров для хранения нефтепродуктов, располагающихся на суше, или утечки из трубопроводов в береговой зоне, а также аварии при транспортировке.

Нефтяные разливы классифицируются по:

- значимости загрязненного объекта (акватории, территории);
- его местонахождению (участки разлива, находящиеся в морях, реках, озерах, в зеленой зоне городов, на охраняемых территориях, в малонаселенной, удаленной от поселений местности и т.п.);
- объёму разлившейся нефти и площади нефтезагрязненных почвенных и водных поверхностей;
- доступности для проведения ликвидационных и рекультивационных работ;
- степени обводнения участка, загрязнённости почвогрунтов и другим критериям [1].

Нефть представляет собой сложную, непостоянную и разнообразную смесь веществ, из которых большая часть – жидкие углеводороды различного строения (более 500 веществ или обычно 80-90 % по массе) и гетероатомные органические соединения (4-5 %), преимущественно сернистые (около 250 веществ), азотистые (более 30 веществ) и кислородные (около 85 веществ), а также металлоорганические соединения (в основном ванадиевые и никелевые); остальные компоненты – растворённые углеводородные газы (C₁ – C₄, от десятых долей до 4 %), вода (от следов до 10 %), минеральные соли (главным образом хлориды в концентрации 0,1-4000 мг/л и более), растворы солей органических кислот, механические примеси (частицы глины, песка, известняка). Соотношение этих компонентов различно в нефти из разных пластов и залежей [2].

Неоспоримо, что загрязнения от разливов нефти наносят огромный ущерб биологическому равновесию окружающей среды и являются причиной всего комплекса проблем, который отрицательно влияет не только на флору и фауну, но также на людей и экономику.

Экологическая опасность возникает, в том числе, от потери нефтепродуктов при их транспортировке. До последнего времени считалось допустимым, что до 5 % от добытой нефти естественным путем теряется при её хранении и перевозке. Это означает, что в среднем в год попадает в окружающую среду более 150 млн. тонн нефти, не считая потери при различных катастрофах с танкерами или нефтепроводами.

Годовой объём нефтяных загрязнений в России оценивается в размере 10-12 млн. тонн, в то время как загрязнение нефтепродуктами в Европе не превышает 1,6 млн. тонн ежегодно.

На сегодняшний день 20 % загрязнений нефтяными продуктами удаляются самым неэффективным и трудозатратным способом – механическим, ещё 20 % – с применением современных сорбирующих веществ, а 60 % не ликвидируются вовсе.

Процесс ликвидации аварийного разлива нефтепродуктов условно состоит из трех стадий: первая – локализация разлива, вторая – сбор и извлечение продукта, третья – транспортировка собранного продукта к месту переработки или утилизации.

Материал, на поверхности или в объёме пор которого происходит концентрирование поглощаемого вещества, называют **сорбентом**, а само вещество – **сорбатом**. Сорбционные явления основаны на физическом и химическом взаимодействии сорбата и сорбента [5]. Качества и свойства, которыми должен обладать универсальный сорбент следующие:

- высокая сорбционная способность по отношению к нефти и нефтепродуктам;
- высокая удерживающая способность в насыщенном состоянии;
- минимальное время поглощения основной массы разливов;
- возможность регенерации поглощенного продукта;
- экологичность сорбента;
- экономичность;
- технологичность изготовления и утилизации сорбента.

В мировой практике для удаления нефтепродуктов из воды всё чаще применяется ряд материалов, способных поглощать и удерживать на своей поверхности нефть. Эти материалы можно классифицировать:

- по материалу аппретируемой подложки – на минеральные и органические;
- по типу сорбента – на природные и синтетические;
- по гидродинамическим свойствам – на тонущие с поглощённой нефтью и плавающие на поверхности воды;
- по состоянию поверхности – на естественные и модифицированные.

Нефлесорбенты должны обладать высокой нефтеёмкостью, флотированностью (плавучестью), низким водопоглощением и высокопористой поверхностью. Главным требованием, предъявляемым к материалам, сорбирующим углеводороды нефти, является наличие у материала высокопористой структуры с гидрофобной поверхностью [6]. Нефтеёмкость – показатель эффективности работы сорбента по поглощению нефти.

Кроме того, важными характеристиками являются скорость поглощения нефти, плавучесть, готовность к применению на месте аварии (то есть сорбирующая способность, плотность, способы хранения и нанесения). На российском рынке представлены следующие виды сорбентов: продукты минерального происхождения, продукты животного или растительного происхождения, синтетические продукты и полимеры.

В качестве сырья для производства сорбентов *растительного происхождения* используются: лужга гречки и подсолнечника, шелуха овса и риса, чёрная скорлупа грецкого ореха, кукурузные початки (отходы), отходы переработки трав, опавшая листва, солома, камышовая сечка, соцветия тростника. Использование всех этих материалов, являющихся потенциальным местным сырьем для производства сорбентов, позволяет увязать ликвидацию отходов сельскохозяйственного производства с природоохранной деятельностью. Недостатками применения вышеперечисленных сорбентов являются: маленькая сорбционная ёмкость сорбента, большие затраты сорбента, значительная сложность технологии, затраты дополнительных материалов и прочие.

Более крупную группу сорбентов представляют собой продукты *минерального происхождения*, наиболее известными представителями которой являются активные угли. В России наибольшее распространение получили активированные угли, занимая долю более 70 %. Это обуславливается тем, что это самый дешёвый тип сорбента. Наиболее эффективные синтетические сорбенты, производство которых в Европе развивается достаточно быстрыми темпами, в России практически не используются, на их долю приходится меньше 0,01 %.

Потребность в сорбентах возникает постфактум, после того как разлив уже произошёл, а весь успех очистных мероприятий зависит от их оперативности [7].

Согласно исследованиям Минпромторга России, в последнее десятилетие значительно уменьшился импорт сорбентов. Потребность России в активированном угле росла, так как ужесточались экологические нормативы. Объёмы

потребления угля возросли с 2006 г. по 2008 г. на 33,8 %, однако объёмы его отечественного производства за этот же период упали на 16,1 %. Снизилась на 25 % и объёмы реализации российского угля на внутреннем рынке. Производство продукта только с 2006 г. по 2008 г. уменьшилось на 14,5 %, а за 2009 г. – ещё более чем на 30 % [8].

Ёмкость рынка сорбентов в России составляет к началу 2012 г. до \$ 1,5 млрд. Темпы роста данного сегмента рынка очень высоки – более 10% в год и обусловлены постоянно ухудшающимся качеством окружающей среды [9].

На рынке имеется большое количество сорбентов для сбора нефтепродуктов, мазута, дизтоплива, масла или жира, но не каждый из них может обеспечить требуемую безопасность, удобство применения и качество. Как правило, утилизация производится через захоронение, сжигание или размещение на специальных полигонах. Сжигание возможно только сорбентов, которые, впитав в себя нефтепродукты, остались рассыпчатыми и не образовали сгустков. Такими свойствами сорбенты на основе полимерных, синтетических, угольных волокон, полипропилена, пенопласта не обладают. При нагревании они плавятся, забивают систему подачи сжигающей установки, образуют сгустки, что затрудняет их утилизацию.

Из существующих и перспективных направлений ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов выделяются *механические методы*, осуществляемые с помощью сорбентов. В качестве природных сорбентов используются материалы на основе угля, торфа.

Среди синтетических известны материалы на основе полипропилена, пенополистирола, пенополиуретана и др. Однако существующие методы и средства далеко не всегда достигают цели ликвидации разлива нефтехимпродукта быстро, эффективно и с минимальными затратами.

Кроме того, возникает проблема утилизации отработанных сорбентов с поглощенным сорбатом. В настоящее время отработанные сорбенты чаще всего сжигаются или депонируются, что нередко приводит к вторичному загрязнению окружающей среды и образованию высокотоксичных газовых выбросов.

Эффективным может быть использование сорбентов, полученных *из некондиционного зерна* технических культур *методом пиролиза*. Достоинством применения такого сорбента является простота его получения, доступность и возобновляемость исходного сырья, низкая себестоимость, экологичность, простота утилизации после использования. В процессе изготовления сорбента нет необходимости измельчать исходное сырьё, так как зерно имеет оптимальные размеры для получения углеродных гранул, что упрощает фазу подготовки исходного сырья и освобождает от фазы гранулирования сорбента на выходе. Весь процесс можно описать схемой: исходный материал (зерно) – пиролиз – активация – углеродный гранулированный сорбент.

Сорбент может быть использован для ликвидации разливов нефтепродуктов с твёрдых поверхностей, подходит также и для очистки поверхности воды. Применение сорбента на основе зерновых культур особенно эффективно в обстоятельствах, когда наиболее важным фактором при сборе нефтепродуктов яв-

ляется быстрота очистки и значительная площадь контакта, например, на проезжей части дорог или на поверхности воды. При использовании для ликвидации разливов нефти на твердой поверхности сорбент легко заполняет даже самые незначительные неровности и трещины, осуществляя быструю и качественную сорбцию загрязнителей.

Анализ рынка используемых сорбентов и их эффективности выявил целесообразность разработки нового сорбента на основе зерновых культур, что позволяет решить две экологические проблемы – утилизации отходов сельскохозяйственных производств и ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов.

Получение сорбента возможно в стационарных условиях и на мобильных установках в режиме чрезвычайных ситуаций. Само производство сорбента возможно непосредственно на месте аварии и занимает короткое время. Мобильный комплекс модульного типа – самостоятельный передвижной завод с автономной системой обслуживания. Он предназначен для производства сорбента в форме гранул, что позволяет осуществлять немедленные и эффективные действия.

Мобильный комплекс представляет собой автомобили с прицепами, на которых установлено технологическое оборудование и установки, позволяющие в непосредственной близости от места разлива нефти или нефтепродуктов оперативно изготовить необходимое количество сорбента.

Для решения задачи по ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов заслуживает внимания техническая разработка передвижной установки для очистки рабочих поверхностей от разливов нефтесодержащих жидкостей и сбора сыпучих и мелкокусковых материалов [10] (рис. 1).

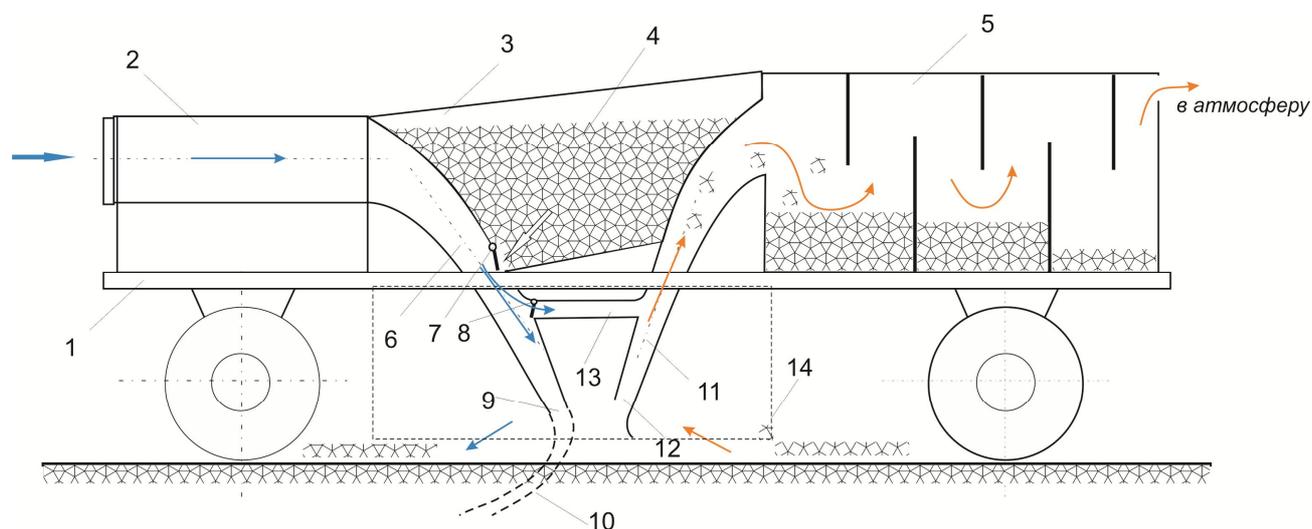


Рис. 1. Схема передвижной установки для очистки и утилизации загрязнений нефтью и нефтепродуктами

Установка содержит базовое транспортное средство 1 со смонтированным на нём газотурбинным двигателем 2 для генерации высокоскоростной газовой струи, бункер для сорбента 3, заполняемый сорбентом 4, и сепарирующее устройство 5, являющееся приёмником собранного сорбента. С газотурбинным двигателем 2 соединена нагнетающая магистраль 6, имеющая систему заслонок. На нагнетающей магистрали 6 установлена заслонка 7 в месте сопряжения нагнетающей магистрали и бункера для сорбента и заслонка 8 в месте сопряжения нагнетающей магистрали и трубопровода. Нагнетающая магистраль 6 на конце имеет щелевидное выдувающее сопло 9, соединяющееся с магистральным рукавом 10. С сепарирующим устройством 5 соединена всасывающая магистраль 11, имеющая на конце всасывающее сопло 12. Магистрали 6 и 11 соединены трубопроводом 13, образующим эжектирующий газопроводящий канал. Выход магистралей 6 и 11 ограждается защитным экраном 14.

Установка работает следующим образом. После подъезда к загрязненному нефтепродуктами участку включается газотурбинный двигатель, генерирующий высокоскоростную газовую струю. Открывается заслонка 7 и закрывается заслонка 8. В режиме выдувания газовая струя выбрасывает подаваемый из бункера высокоэффективный сорбент (в зависимости от площади загрязнения непосредственно через выдувающее сопло 9 или через магистральный рукав 10). После поглощения сорбентом нефтепродукта за второй проход в режиме всасывания часть высокоскоростной газовой струи направляется по нагнетающей магистрали в выдувающее сопло 9 и подобно ножу подрезает и отрывает верхний слой обрабатываемой поверхности. Другая часть струи через открытую заслонку 8 при закрытой заслонке 7 по трубопроводу 13 направляется во всасывающую магистраль 11, создавая эффект эжекции. Сорбент, поглотивший нефтепродукты, увлекается вместе с атмосферным воздухом во всасывающую магистраль через всасывающее сопло и направляется в сепарирующее устройство, где происходит разделение потока.

Газовоздушная смесь выбрасывается в атмосферу, а собранный материал периодически выгружается из накопителя и утилизируется. Защитный экран препятствует раздуву отработанного сорбента в режиме всасывания. Благодаря использованию установки сокращается время и снижаются трудозатраты на производство работ, так как отсутствует необходимость использования дополнительных устройств и привлечения дополнительных сил для разбрасывания сорбента, кроме того, уменьшается время вредного воздействия агрессивных жидкостей на природную среду. На данное техническое решение получен патент.

Комплектация данной разработки после установки дополнительного теплообменника и нагревательного элемента позволяет использовать её для производства углеродного сорбента из зерновых культур (рис. 2).

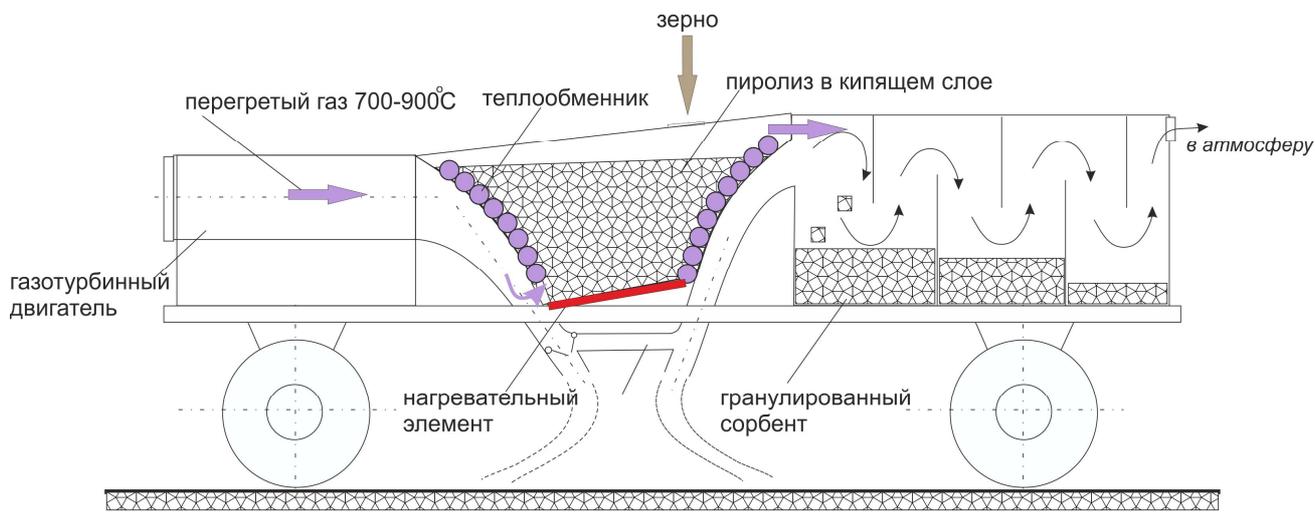


Рис. 2. Установка для производства углеродного сорбента из зерновых культур

Установка работает следующим образом: в бункер через герметично закрывающийся люк загружается зерно, включается газотурбинный двигатель и через открытую заслонку подается часть газовой струи для поддержания "кипящего слоя", другая часть – подается в теплообменник. Включается нагревательный элемент и происходит процесс пиролиза – термического разложения органических соединений зерна без достаточного для процесса горения доступа кислорода, затем увеличивается подача газовой смеси в бункер и через систему заслонок гранулы полученного угля вовлекаются в спиралевидный теплообменник, где происходит процесс окончательной активации.

Конечный продукт выбрасывается в накопитель, а газовоздушная смесь – в атмосферу. Технологические параметры газовой смеси газотурбинного двигателя позволяют эффективно использовать её и в качестве теплоносителя, и в качестве активатора (температура газовой струи 600-900 °C). В данном устройстве используется прогрессивная технология пиролиза, основанная на использовании мелкофракционного сырья и реактора с так называемым псевдооживленным или "кипящим" слоем: увлекаемые потоком газа мелкие частицы сырья как бы находятся в кипящем состоянии.

Преимуществом реакторов с кипящим слоем является высокая скорость массо- и теплопереноса, что обеспечивает повышенную интенсивность процесса пиролиза, по сравнению с технологиями в неподвижном слое сырья. Объем и распределение пор зависит от продолжительности процесса пиролиза. В реакторах с псевдооживленным слоем продолжительность пребывания частиц измельченного сырья в зоне пиролиза составляет от долей секунды до нескольких минут.

Ввиду экологичности используемого сорбента его утилизация возможна использованием в качестве наполнителя при производстве асфальтов или, после брикетирования, в качестве топлива в энергетических установках. Высокоско-

ростные методы пиролиза и активации в аппаратах кипящего слоя позволяют получать из доступного сырья дешевые углеродные сорбенты, которые с успехом можно применять в процессах очистки поверхностей от разливов нефти вместо дорогостоящих сорбентов, получаемых из более дефицитного сырья (антрациты, целлюлоза, пеки).

Применение патентованной установки для очистки поверхностей от разливов нефти, используя в качестве сорбента активированный уголь из зерновых культур, позволит повысить эффективность борьбы с разливами нефти.

Литература

1. *Капелькина Л.П., Малышкина Л.А.* Особенности рекультивации нефтезагрязненных болотных почв // Матер. науч.-практ. конференции "Исследования и разработки по предупреждению аварийных разливов нефти и ликвидация их последствий". М.: Экспорт-Импорт, 2007. С. 315-323.
2. *Кузнецов, А.Е., Градова Н.Б.* Научные основы экобиотехнологии. М.: Мир, 2006. 504 с.
3. *Постановление* Правительства Российской Федерации № 555 от 7 июля 2011 г. «О федеральной целевой программе "Снижение рисков и смягчение последствий чрезвычайных ситуаций природного и техногенного характера в Российской Федерации до 2015 года"». М. 150 с.
4. *Управление* промышленной и экологической безопасностью производственных объектов на основе риска: Междунар. науч. сб. Саратов: СГТУ, 2005. С. 135-160.
5. *Смирнов А.Д.* Сорбционная очистка воды. С.-Пб.: Химия, 2002. 168 с.
6. *Единый* эколого-технологический комплекс модификации среды обитания человека с помощью сорбционной очистки гидросферы / Абдуллин И.Ш. и др. Казань: изд-во КГТУ, 2001. 419 с.
7. <http://www.deloyug.ru/viewarticle.aspx?aid=54>.
8. http://www.nk.perm.ru/articles.php?newspaper_id=915&article_id=23091.
9. <http://www.rvf.ru/upload/files/2011/exposition/polyglin-2011-rus.pdf>.
10. *Луценко А.Н., Катин В.Д.* Передвижная установка для очистки рабочих поверхностей от разливов нефтесодержащих жидкостей и сбора сыпучих мелкокусковых материалов: Пат. 104197 Российская Федерация: МПК E01P 1/08 (2006.01). Хабаровск, ДВГУПС. № 2010144258/21; заявл. 28.10.2010; опубл. 10.05.2011, Бюл. №13. 3 с.