

Сорбционный метод локализации на воде

Лекция

План

- 1. Основы сорбционной технологии
- 2. Классификация нефтяных сорбентов
- 3. Основные эксплуатационные свойства сорбентов
- 4. Тактика локализации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов с применением сорбентов
- 5. Выбор сорбента для локализации и ликвидации разлива нефти (нефтепродуктов)
- 6. Оборудование
- 7. Методы утилизации и регенерации

1. ОСНОВЫ СОРБЦИОННОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Адсорбенты

- это материалы, для которых характерен процесс поглощения, или «связывания», нефти путем физической, поверхностной адсорбции.
- Явление адсорбции возникает из-за наличия силы взаимного притяжения между молекулами адсорбента и нефти на границе раздела соприкасающихся фаз. **Количество поглощаемого данными материалами вещества зависит прежде всего от их свободной площади и свойств поверхности.**

Методы увеличения площади поверхности

Измельчение

Увеличение пористости

Грануляция

Уменьшение размера частиц

Увеличение поверхности

Уменьшение размера частиц

Увеличение поверхности

Критическая точка

сила воздействия частицы на поверхность адсорбируемой жидкости не превысит силы ее поверхностного натяжения. Вследствие этого частица не смачивается жидкостью и процесс адсорбции не происходит. Реальный предел измельчения в технологии производства адсорбентов зависит от использованного материала, но в целом составляет не менее 0,1 мкм.

Характеризуют плотностью

Увеличение пористости

термический

механический

химический

Пористость характеризуют плотностью

- Под **истинной плотностью** понимают массу единицы объема плотного материала (без учета пор).
- **Кажущаяся плотность** — это масса единицы объема пористого материала.
- **Насыпная плотность** — это масса единицы объема свободно лежащего слоя адсорбента, включая объем пор собственно в адсорбенте и в промежутках между его частицами.

Характеристика пор адсорбентов

	Средний радиус	Удельная поверхность	Примечание
Макропоры	1000-2000 А	0.5-2.0 м ² /г	Транспортные каналы
Переходные	От 15-16 до 1000-2000 А	до 40 м ² /г	Размеры больше молекул адсорбированных веществ
Микропоры	Меньше 15-16 А	Удельный объём 0,2-0,6 см ³ /г	Соизмеримы с молекулами адсорбированных веществ

Абсорбенты

- это материалы, для которых характерен диффузионный процесс поглощения нефти и нефтепродуктов всем своим объемом. Эффективность данного процесса зависит прежде всего от химического родства материалов сорбентов и впитываемой жидкости, а также от структуры вещества абсорбента. Впитывание нефти в абсорбент происходит в результате начальной быстро-протекающей адсорбционной стадии, при которой нефть смачивает поверхность абсорбента, а затем более медленно проникает в пористую структуру материала и заполняет все имеющиеся пустоты под действием в основном капиллярных сил.

Волокнистые и объёмно-пористые абсорбенты

- По структурообразующему материалу все абсорбенты можно разделить на волокнистые и объёмно-пористые. Общим для этих материалов является наличие у них объёмной структуры, а их пористость обусловлена прежде всего пустотами структуры. При этом стенки, ограничивающие данные пустоты, образованы собственно из материала абсорбентов. Макро- и микропоры по отношению к данному объёму составляют не более 1 %, поэтому на уровень процесса абсорбции практически не воздействуют. Пористая структура волокнистых абсорбентов хаотична и может быть изменена в результате уплотнения, перемещения или другого внешнего воздействия. Объёмно-пористые сорбенты имеют устойчивую и упорядоченную структуру; при этом структурные пустоты данных материалов геометрически правильной формы.

- Эффективность процесса зависит от химического родства материалов сорбентов и впитываемой жидкости и от структуры вещества абсорбента

Капиллярный насос

2. КЛАССИФИКАЦИЯ НЕФТЯНЫХ СОРБЕНТОВ

классификация сорбентов по типу их

ОСНОВЫ:

- • неорганические (табл. 3.51),
- • природные органические и искусственные органические (табл. 3.52),
- • синтетические (табл. 3.53),
- • биологические (разд. 4.2).
- **Вставить примеры**

- По характеру смачивания водой в зависимости от статического угла смачивания сорбенты делятся:
 - • на гидрофильные ($<90^\circ$),
 - • безразличного смачивания (90°),
 - • гидрофобные ($>90^\circ$).

- По плавучести в зависимости от времени выделяются сорбенты:
 - • высокой плавучести (более 72 ч),
 - • ограниченной плавучести (3-72 ч),
 - • неплавучие (до 3 ч).

По предпочтительным сферам применения нефтяные сорбенты распределяются следующим образом:

- • **наносимые на поверхность воды и почвы для удаления поверхностных загрязнений:**

- - объемно-пористые,
- - торфяные,
- - природные волокнистые;

- • **загружаемые в фильтры для удаления объемных загрязнений воды:**

- - полиакриламидное волокно,
- - дисперсные кремнеземы,
- - цеолиты,
- - слоистые силикаты.

По предпочтительным способам регенерации и последующей утилизации нефтяные сорбенты распределяются таким образом:

- • **отжим-сжигание — хлопковые
волокнистые, синтетические волокнистые;**
- • **отжим-захоронение — объемно-пористые,
синтетические, графитовые;**
- • **обжиг-захоронение — кремнеземистые,
слоисто-силикатные;**
- • **сжигание — угольные, лигниновые;**
- • **биоразложение — природные
волокнистые, торфяные.**

Формы сорбентов

- • сыпучие нефтяные сорбенты (в виде порошков, волокон, стружек, тонких частиц);
- • формованные нефтяные сорбенты (в виде ковров, листов, рулонов, заграждений).

Показатель	Пит-Сорб	Турбо-джет	Лес-сорб	БТК-1	Бел-неф-те-сорб	Органо-минеральный сорбент	ВЭС-1	МИУП-1	Сорбест	Эколан
Основа	Торф	Торф	Мох	Торф	Торф	Торф, опилки, кора, с/х отходы	Древесная эковата	Лигнит	Торф	Органо-минеральная
Внешний вид	Крошка						Рыхлая ватообразная масса	Порошок		
Плотность, кг/м³	160	110	177	60	230	250	70	200	200-400	150-200
Сорбирующая способность, кг/кг	4	3,6	10-12	11	2	2-6	7	4,4	15-20	3-5
Скорость поглощения нефти			30 мин						30-60 с	До 48 ч
Водопоглощение, кг/кг	1,64	2,03	6,2	5,21		0,05	0,1	0,005	0,0002	

Характеристика выпускаемых промышленностью нетоксичных природных органических и искусственных органических сорбентов

<i>Показатель</i>	<i>Пит-Сорб</i>	<i>Турбо-джет</i>	<i>Лессорб</i>	<i>БТК-1</i>	<i>Бел-нефте сорб</i>	<i>Органо-минеральный сорбент</i>	<i>ВЭС-1</i>	<i>МИУП-1</i>	<i>Сорбест</i>	<i>Эколан</i>
Утилизация	Сжигание, захоронение	Сжигание (365 °С)	Отжим, сжигание	Сжигание		Отжатие, регенерация	Сжигание, отжим	Сжигание	Сжигание, отжим	Биоразложение, сжигание
Страна-производитель	Канада	Франция	Россия							
Фирма-производитель	«Clon, Inc.»	«TSN»	«Лес-сорб»	АОМН «Дружба» (Брянск)	«Бел-нефте сорб»	ООО «Престор» (Вятка)	МНИИЭКО ГЭК (Пермь)	ООО «Балык-лес»	ЗАО «Эко сорбент АЕН»	ЗАО «Компания ЭКО-Лайф»

Характеристика неорганических сорбентов, выпускаемых российской промышленностью

Показатель	СТРГ	Новосорб	Сорбент универсальный	Лидиойл	Биосорб	НЕСв-1	НЕСп-2	Биосорбент С-ВЕРАД	Миксойл
Основа	Оксисленный графит	Графит, песок	Технический углерод (шелуха)	Перлитовый песок	Вермикулит		Перлит	Вермикулит	Силикатная микросфера
Внешний вид	Порошок	Гранулы	Крошка	По-рошок	Крошка				Порошок
Плотность, кг/м ³	10-12	50-120	8-390	...	34	12	6	8	...
Сорбирующая способность, кг/кг	40-60	4	3-5	12	5-7	2	7	2	6-8
Скорость поглощения нефти	2 мин	48 час
Токсичность	малотоксичен	...	безвреден						
Утилизация	Сжигание, регенерация	...	Сжигание	...	регенерация	Сжигание, захоронение	В цементной промышленности

Характеристика выпускаемых промышленностью нетоксичных синтетических сорбентов

Показатель	Праймсорб	Униполимер	Суперсорбент	Мегасорб	Экосорб	Мульти-С	Ирвелен 1	Уремикс	ФС-7
Основа	Полистирол	Поропласт	Пенополиуретан	Полимер	Полипропилен		Полимер	Пенополиуретан	Карбамидоформальдегидные смолы
Плотность, кг/м ³		10	20	15-20	40	50	50	20	100
Сорбирующая способность, кг/кг	27	47	46	12	22	19	8	25	4
Скорость поглощения нефти	5 мин	3-4 кг/мин на 1 кг
Плавучесть, %	95	100	Более 96 ч
Утилизация	Сжигание			Сжигание, отжим	Сжигание				захоронение

3. ОСНОВНЫЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СОРБЕНТОВ

Основные эксплуатационные свойства сорбентов

- Совершенно очевидно, что любая пористая структура не может вместить объем жидкости, превосходящий объем пор. Даже если учесть некоторое набухание сорбента и возможность удержания определенного количества жидкости внешней поверхностью, объемная нефтеемкость даже самых высокопористых сорбентов близка к единице, т. е. если необходимо удалить 1 м нефтепродукта, то для этого потребуется не менее 1 м³ готового сорбента.

- емкость поглощения бывает статическая (максимальная) и динамическая (в реальных условиях). Если первая определяется при погружении сорбента в чистый нефтепродукт, то вторая зависит от толщины пленки, наличия воды, скорости течения реки, использования в той или иной операции по локализации разлива и многих других факторов. Статическая емкость поглощения обычно значительно больше динамической

Коэффициент статической нефтеемкости

Массовая нефтеемкость $K_{1m} = \frac{m_H}{m_{\text{сорб}}},$

Объёмная нефтеемкость $K_{1V} = \frac{V_H}{V_{\text{сорб}}} = K_{1m} \frac{\rho_c}{\rho_H},$

Поверхностная нефтеемкость $K_{1S} = \frac{m_H}{S_{\text{сорб}}},$

Коэффициент динамической нефтеемкости

В общем случае

$$K_2 = \frac{\zeta_{\text{сорб}}}{\zeta_{\text{н}}},$$

- коэффициент растекаемости сорбента, м²/кг (показывает, на какую площадь растекается 1 кг сорбента по поверхности воды; индивидуален для каждого типа сорбента; зависит от дисперсности сорбента и его насыпной плотности. Сорбент, частицы которого имеют меньший размер и массу, имеет больший коэффициент растекаемости);

$$\zeta_{\text{н}} = \frac{1}{h_{\text{пл}} \rho_{\text{н}}} -$$

коэффициент растекания нефти (нефтепродукта), м²/кг (показывает, на какую площадь растекается 1 кг нефтепродукта заданной плотности при известной толщине нефтяной пленки); $h_{\text{пл}}$ — средняя толщина нефтяной пленки при разливе; $\rho_{\text{н}}$ — плотность разлитой нефти (нефтепродукта).

Для использования в расчетах и определения массы сорбентов следует использовать преобразованную формулу для расчета K_2

$$K_2 = \zeta_{\text{сорб}} h_{\text{пл}} \rho_{\text{н}} \leq K_{1\text{т}}.$$

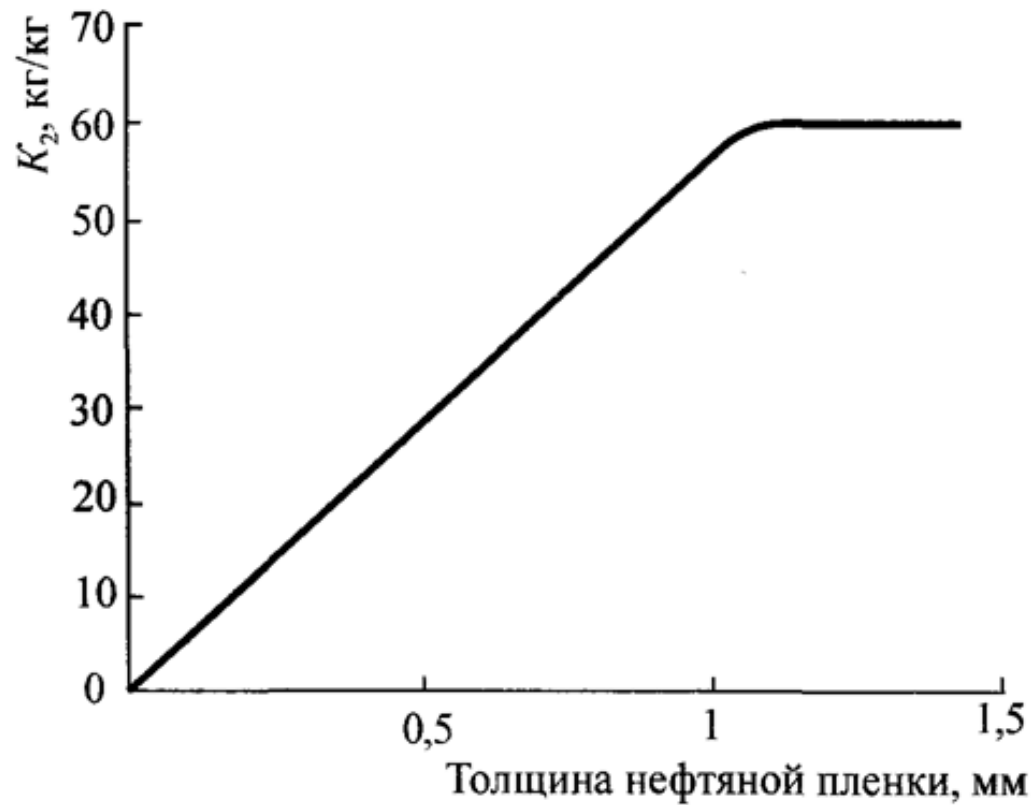
Для определения массы сорбента (кг) при тонких нефтяных пленках используется формула

$$m_{\text{сорб}} = \frac{m_{\text{н}}}{K_2} = \frac{m_{\text{н}}}{\zeta_{\text{сорб}} h_{\text{пл}} \rho_{\text{н}}}.$$

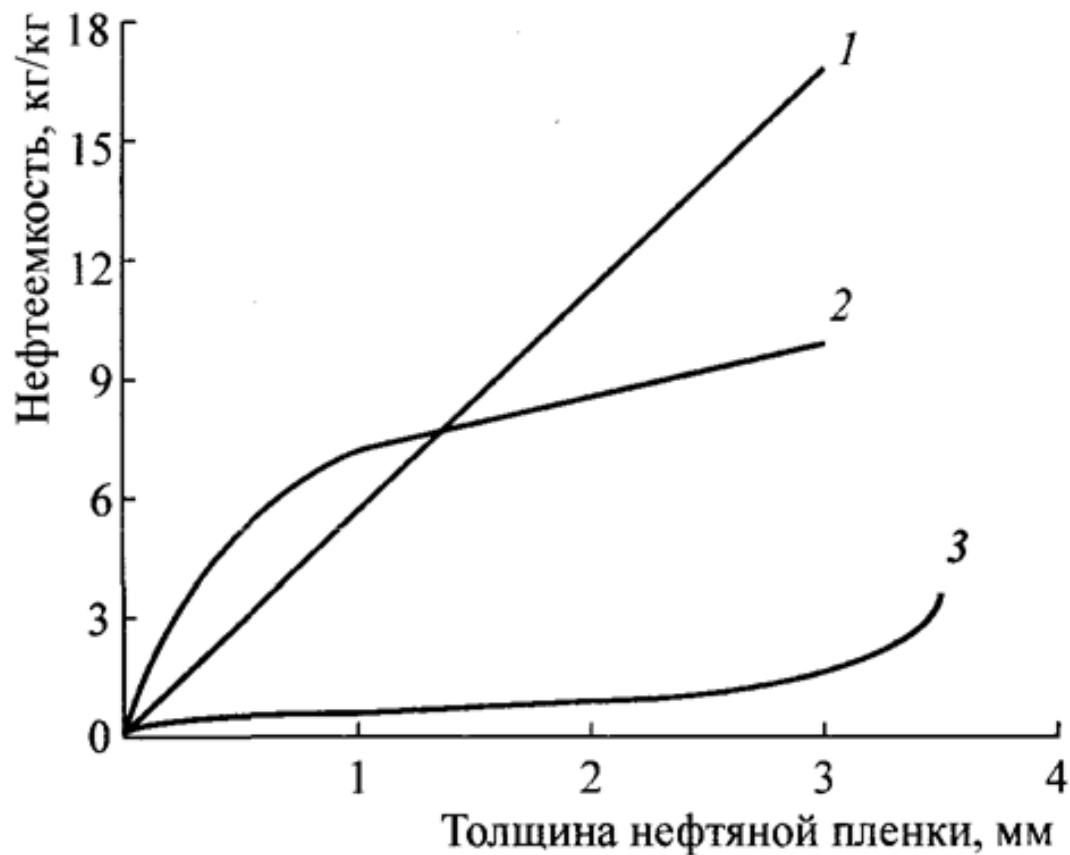
Зависимость коэффициента нефтеемкости K_2 сорбента СТРГ от толщины нефтяных пленок

Внешний вид пятна	Толщина пленки нефти, мм	Количество нефти, л/м ²	$S_H, \text{м}^2$	K_2
Заметно с трудом	$3,94 \cdot 10^{-3}$	$3,87 \cdot 10^{-3}$	206,718	0,217
	$4,69 \cdot 10^{-3}$	$4,63 \cdot 10^{-3}$	172,786	0,259
Серебряный блеск	$7,88 \cdot 10^{-3}$	$7,85 \cdot 10^{-3}$	101,911	0,440
	$11,8 \cdot 10^{-3}$	$11,73 \cdot 10^{-3}$	68,201	0,657
	$39,4 \cdot 10^{-3}$	$39,27 \cdot 10^{-3}$	20,372	2,199
	$50 \cdot 10^{-3}$	$50,3 \cdot 10^{-3}$	15,905	2,817
Яркие полосы	$78,8 \cdot 10^{-3}$	$78,54 \cdot 10^{-3}$	10,186	4,398
	0,14	0,139	5,755	7,784
Тусклая окраска	0,20	0,199	4,020	11,144
	0,25	0,249	3,213	13,944
Темная окраска	0,49	0,49	1,633	27,440
	0,79	0,784	1,020	43,904
	1,00	1,001	0,799	56,056
	1,50	1,5	0,533	60,000

Зависимость расчетного коэффициента K_2 сорбента СТРГ от толщины нефтяной пленки при $K_1 = 60$



Зависимость коэффициента K_2 от толщины нефтяной пленки для некоторых синтетических сорбентов: 1 — гранулированный пенопласт; 2 — куски карбомидформальдегидной смолы; 3 — каучуковая крошка



• Зависимость коэффициента K_2 от толщины нефтяной пленки для некоторых растительных

ОТХОДОВ: 1 — опилки; 2 — соломенная сечка; 3 — сечка из листьев камыша



Коэффициент нефтеемкости натекания K_3

$$K_3 = \frac{Q_n t_{\text{нат}}}{m_{\text{сорб}}} \leq K_1,$$

где Q_n — усредненный массовый расход нефти (нефтепродукта) в тонких натекающих пленках, кг/сут (упрощенно может быть определен следующим образом:

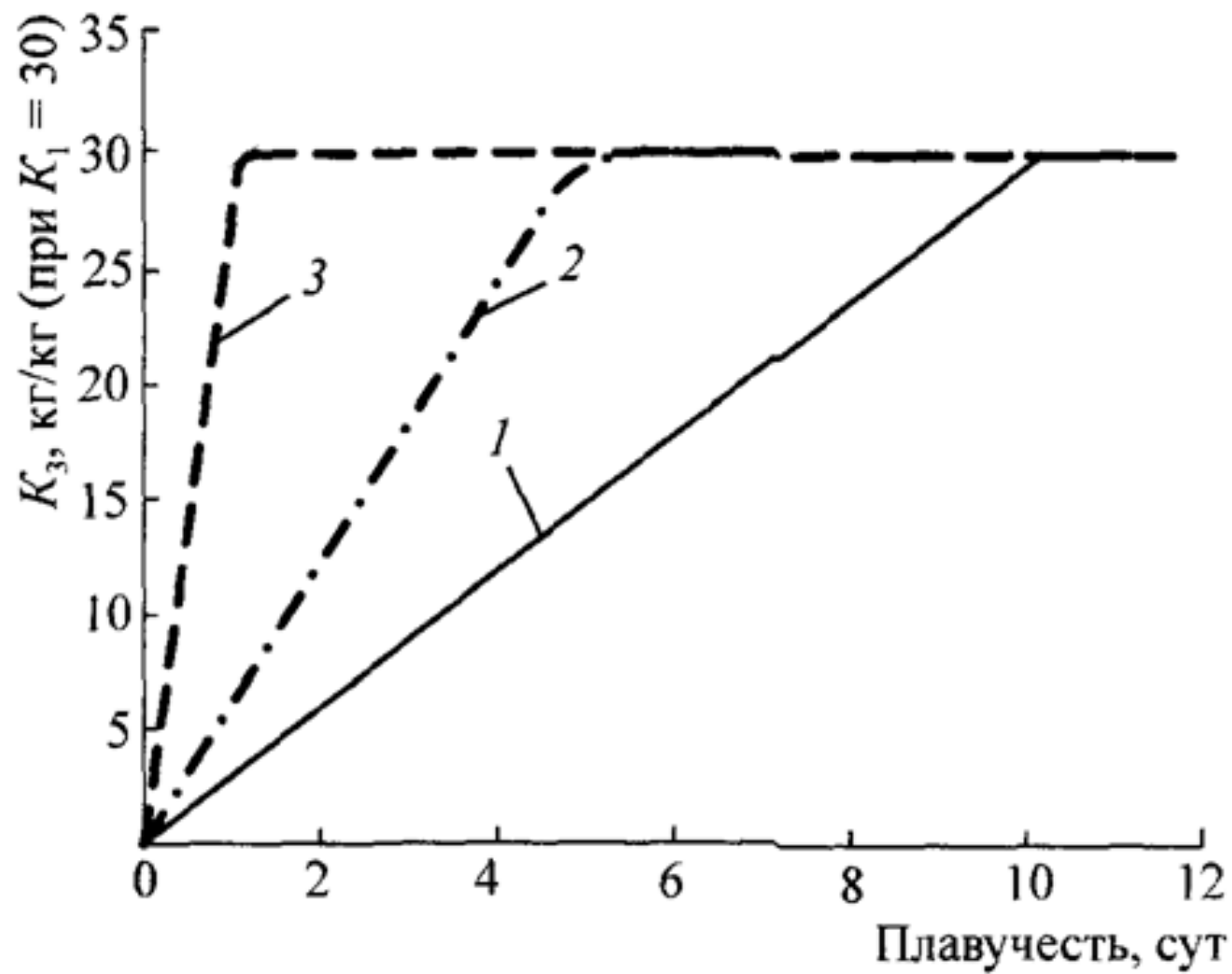
$$Q_n = 86,4 L_{\text{пл}} v_p h_{\text{пл}},$$

где $L_{\text{пл}}$ — ширина натекающей пленки, м; v_p — средняя скорость течения реки, м/с; $h_{\text{пл}}$ — толщина натекающей пленки нефти, мм (табл. 3.56); $t_{\text{нат}}$ — время натекания нефти, сут; $m_{\text{сорб}}$ — масса сорбента, кг.

- При расчете с использованием коэффициента K_3 нужно учитывать два основных граничных условия:

$$K_3 < K_1$$

$t_{\text{нат}} \leq t_{\text{плав}}$ ($t_{\text{плав}}$ — время плавучести сорбента, сут).



Основные эксплуатационные свойства сорбентов

- Нефтеёмкость
- Растекаемость
- Плавучесть
- Скорость насыщения нефтью
- Диапазон рабочих температур

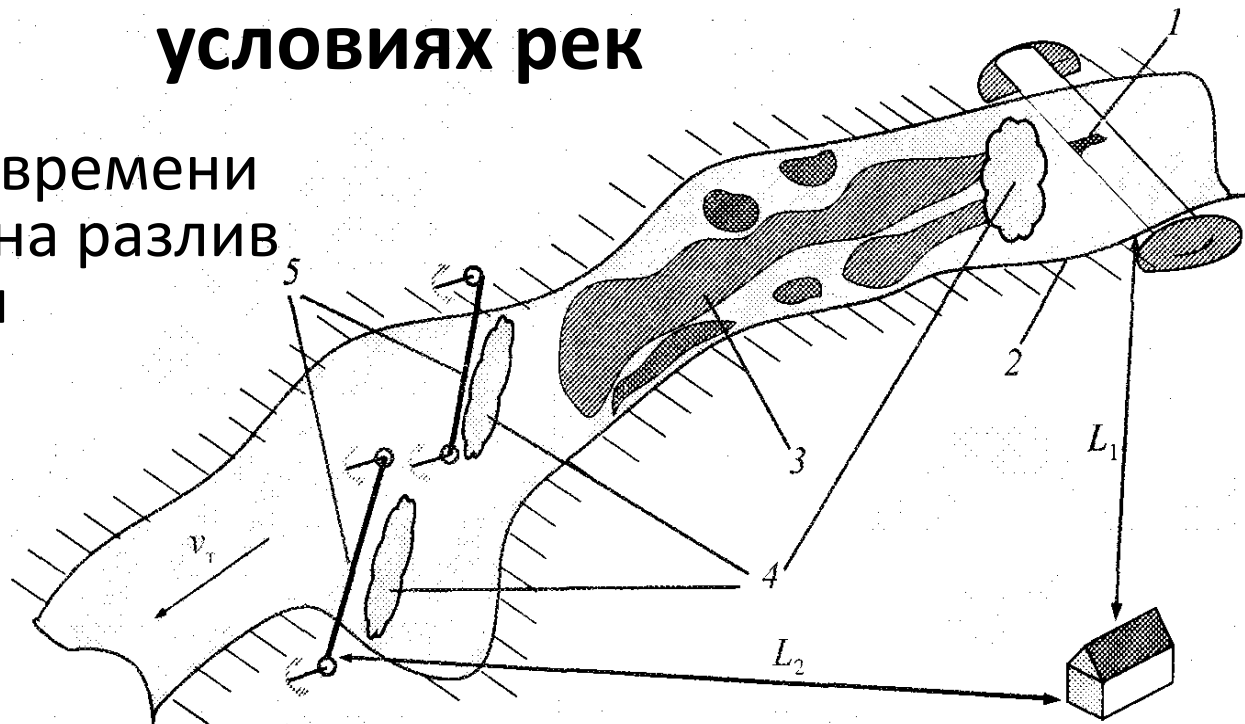
4. ТАКТИКА ЛОКАЛИЗАЦИИ АВАРИЙНЫХ РАЗЛИВОВ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ СОРБЕНТОВ

При выборе сорбентов необходимо учитывать их показатели:

- • сорбирующую способность,
- • плотность,
- • диапазон рабочих температур,
- • гидрофобность,
- • плавучесть,
- • токсичность,
- • возможность регенерации,
- • скорость поглощения нефти,
- • способ утилизации,
- • способы нанесения.

Тактика локализации нефтеразлива с использованием сыпучих сорбентов в условиях рек

Определение времени реагирования на разлив нефти



Место базирования сил и средств ЛАРН

1 — место утечки нефти (нефтепродукта); 2 — уровень всплытия нефти; 3 — нефть; 4 — сорбент; 5 — БЗ; L_x — путь от места базирования сил и средств локализации и ликвидации до предполагаемого места выброса нефти (нефтепродуктов); L_2 — путь от места базирования до предполагаемого места установки БЗ

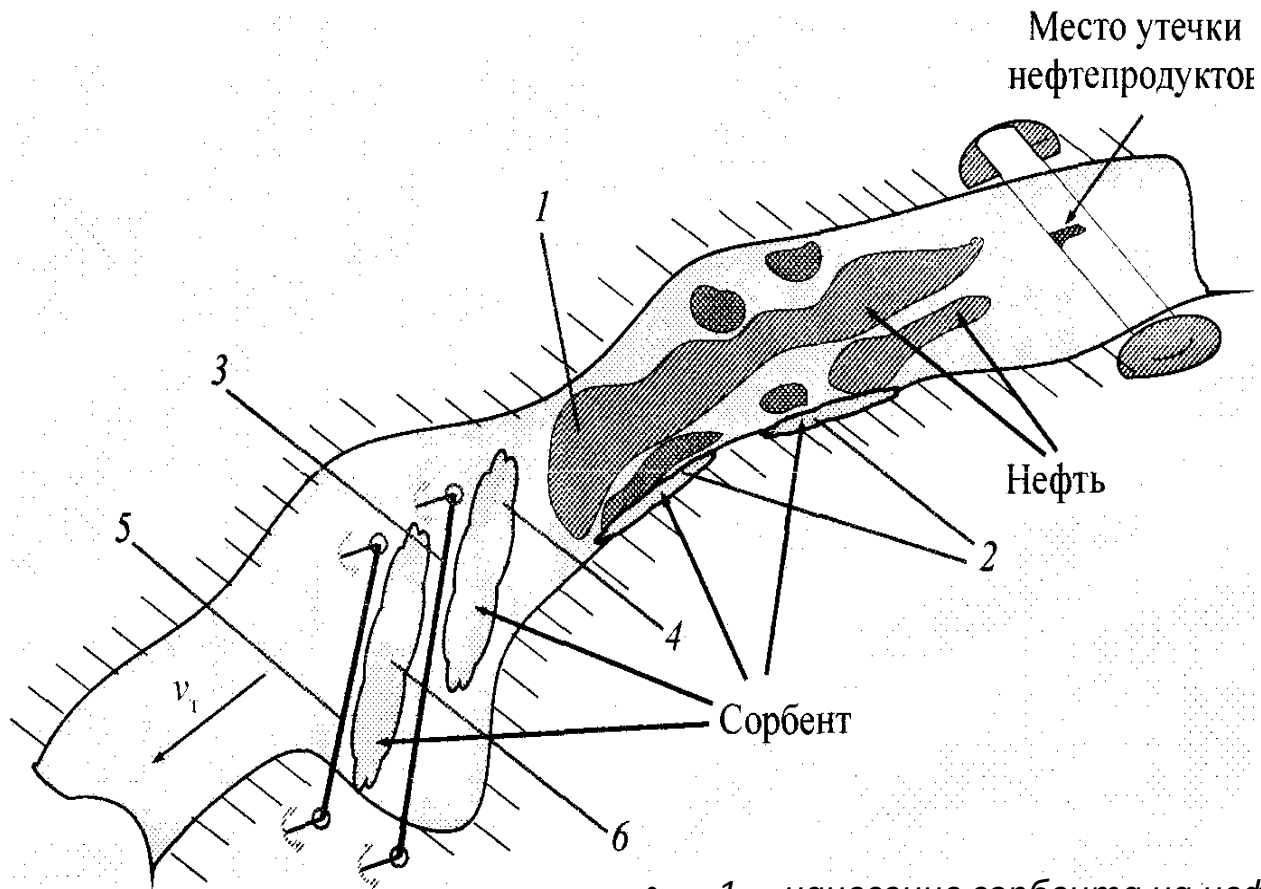
Расстояние L от места обнаружения выброса до места установки БЗ рассчитывают по формуле

$$L = v_T (t_{\text{под1}} + t_{\text{реак}}),$$

$$t_{\text{под1}} = \frac{L_2}{V_{\text{ср. дв}}}$$

- где v_T – скорость течения реки; $t_{\text{под1}}$ – время на доставку сил и средств к месту установки бонов, $V_{\text{ср. дв.}}$ – средняя скорость движения сил реагирования, $t_{\text{реак}}$ – время установки бонов.

Схема реагирования на разлив нефти в условиях рек с применением сыпучих плавающих сорбентов



- 1 — нанесение сорбента на нефтяное пятно; 2 — нанесение сорбента вдоль береговой линии; 3 — установка первого ряда бонов; 4 — нанесение сорбента перед бонами; 5 — установка второго ряда БЗ; 6 — нанесение сорбента между рядами бонов

Порядок работ

(1) Первоначальное нанесение сорбентов на нефтяное пятно

- Расчет количества сорбента, необходимого для осуществления операции осуществляется по формуле

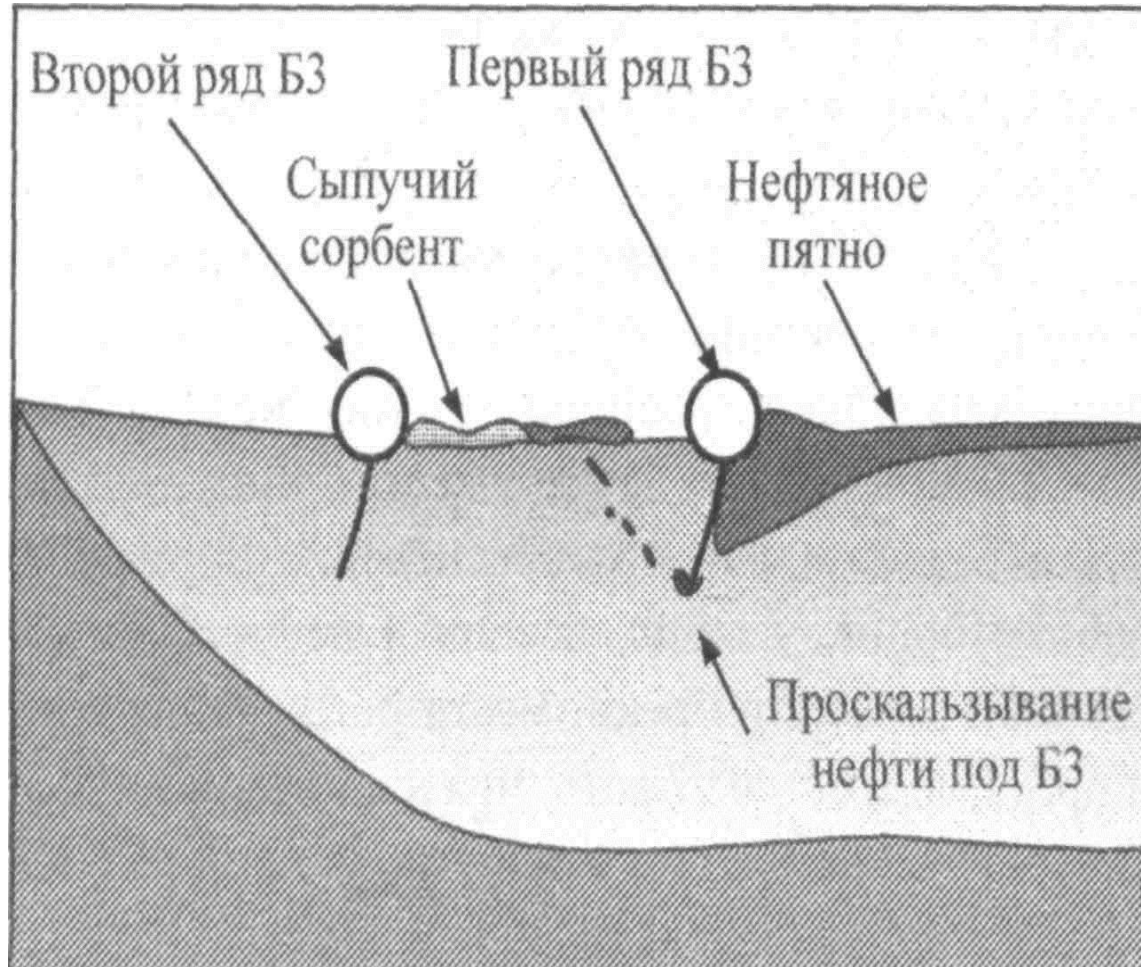
$$m_c = 1,2 \frac{m_n}{K_2(h_n)},$$

- где w_c — Масса сорбента, необходимого для локализации разлива нефти массой m_n , кг;
 m_n — масса разлитой нефти, кг.

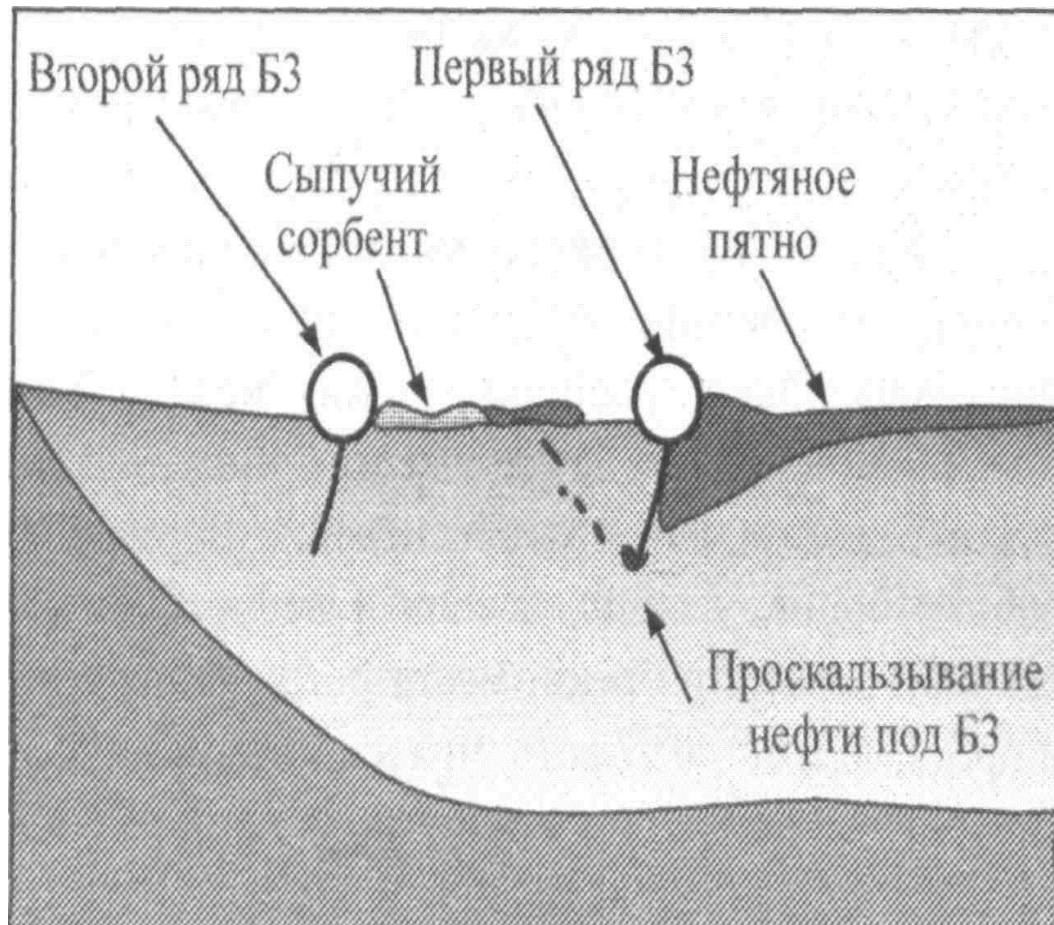
(2) Нанесение сорбента вдоль береговой линии

- Эта операция позволяет минимизировать ущерб, наносимый нефтью береговой полосе, и значительно снизить объем работ по сбору нефти с грунта. Сорбент не позволяет подойти жидкой нефти вплотную к берегу, создавая своеобразную преграду

(3) Установка первого ряда заградительных бонов



(4) Нанесение сорбента непосредственно перед болами



(5, 6) Установка второго ряда БЗ и нанесение сорбента между рядами бонов

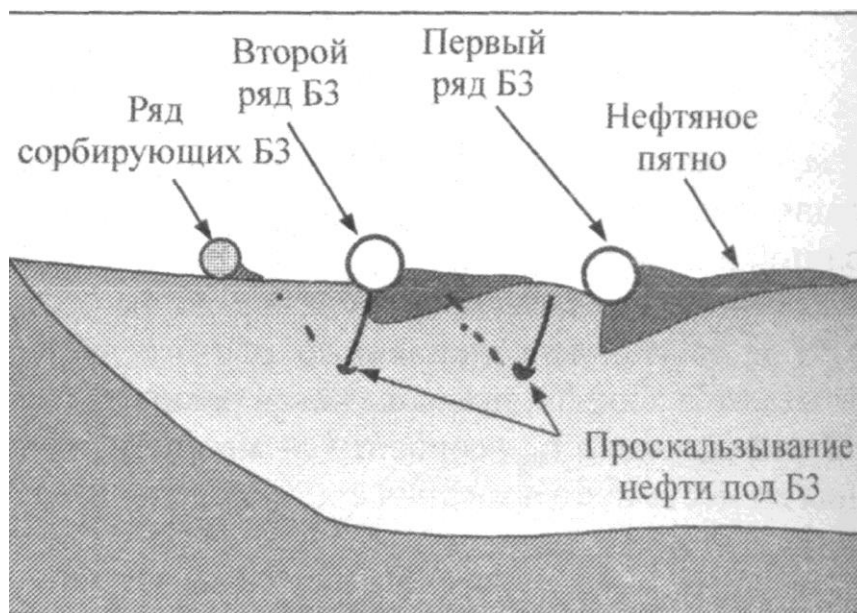


Схема реагирования на аварийные разливы нефти (нефтепродуктов) с применением сыпучих сорбентов на водоемах при вероятности загрязнения береговой полосы

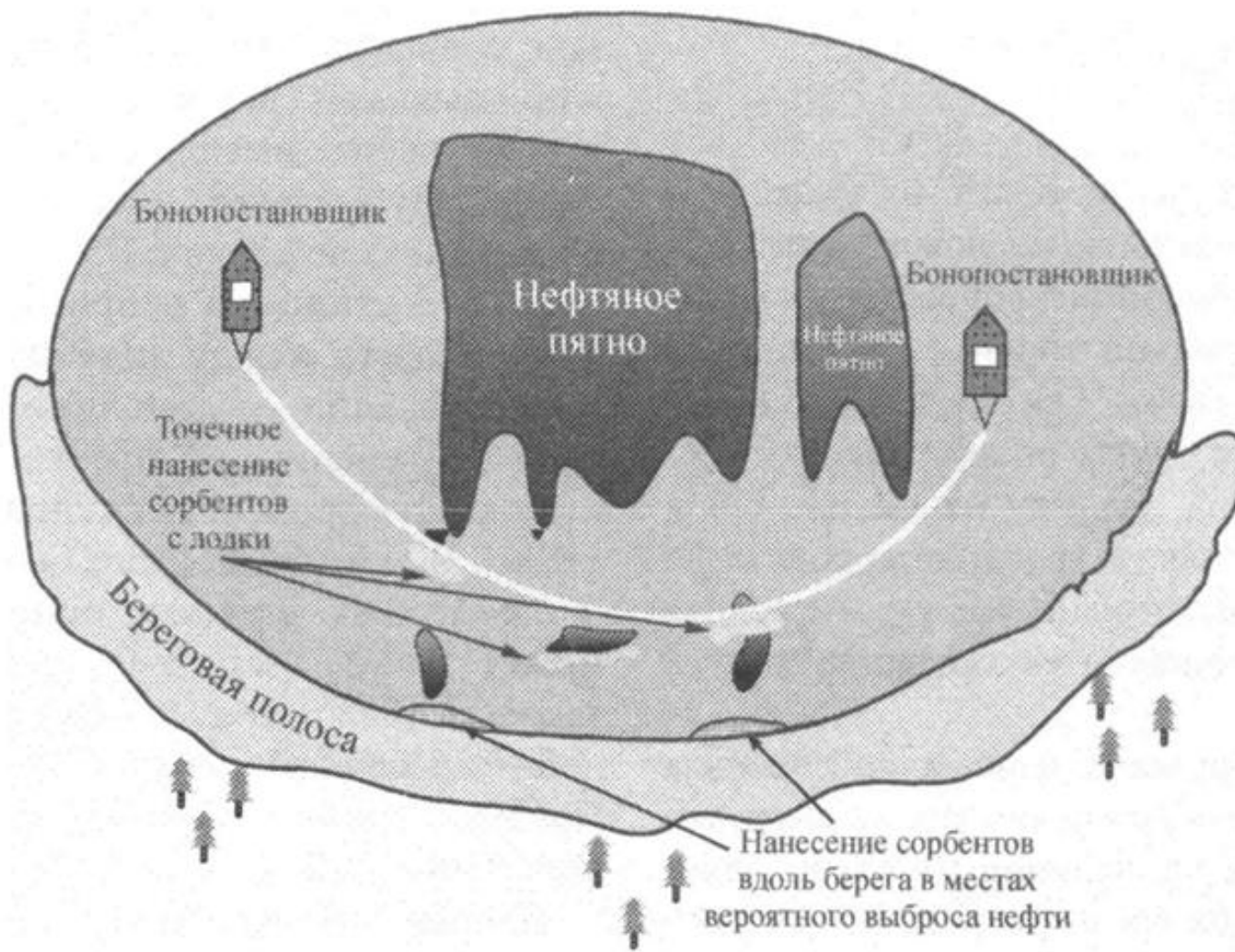
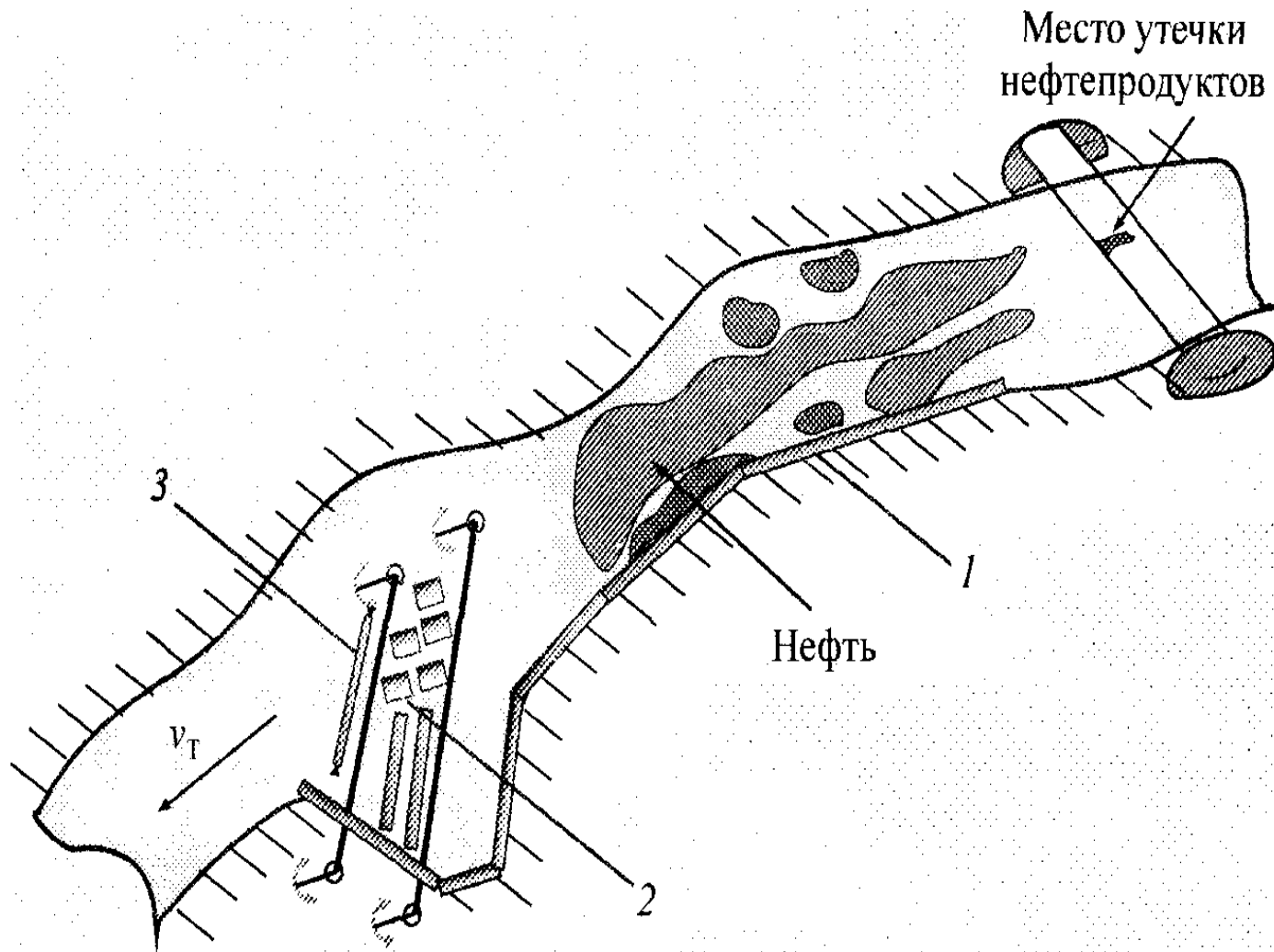
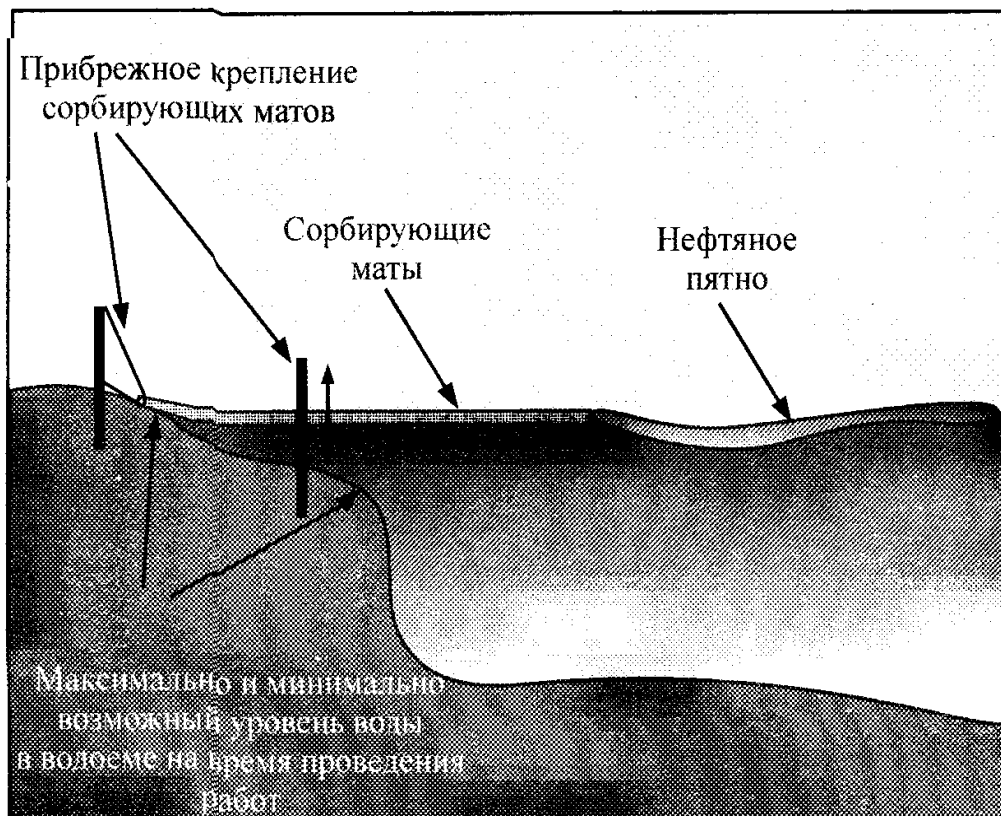


Схема реагирования на разлив нефти в условиях рек с применением формованных плавающих сорбентов: / — установка сорбента в виде матов вдоль берега; 2 — нанесение сорбента в виде матов, салфеток и подушек между рядами бонов

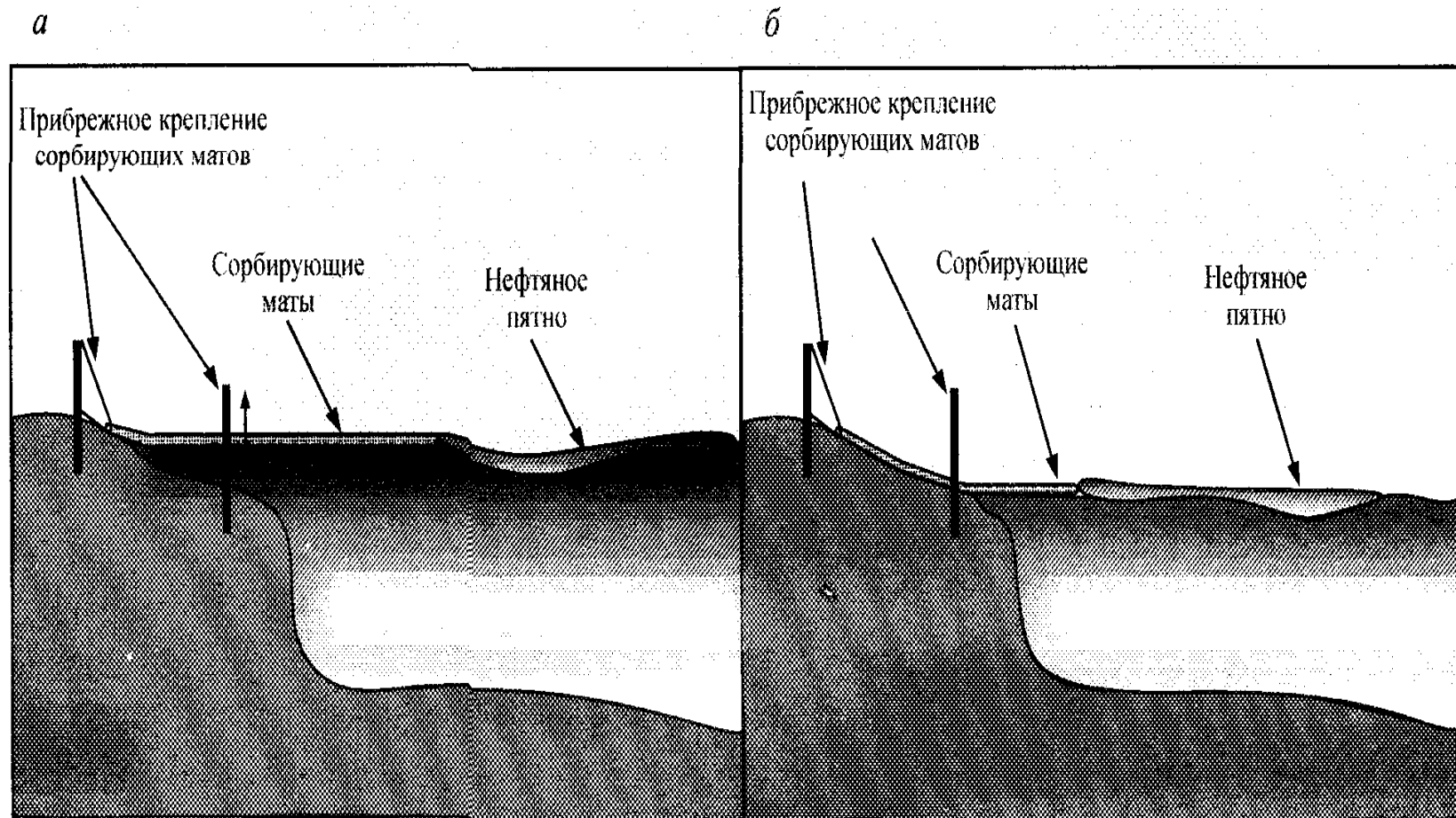


Тактика применения формованных сорбентов

- (1) Установка сорбента в виде матов вдоль береговой линии



(2, 3) Нанесение сорбента в виде матов, салфеток или подушек между рядами бонов. Установка ряда сорбирующих БЗ.



5. ВЫБОР СОРБЕНТА ДЛЯ
ЛОКАЛИЗАЦИИ И
ЛИКВИДАЦИИ РАЗЛИВА

НЕФТИ (НЕФТЕПРОДУКТОВ)

Критерии выбора сорбента для локализации разлива нефти (нефтепродуктов):

- структура — сыпучий материал;
- время полного насыщения — не более 30 с;
- плавучесть — не менее 30 дней;
- токсичность;
- должен позволять выполнять следующие технологические операции:
- механизированная доставка и нанесение его, в том числе авиатранспортом;
- сбор стандартными средствами (нефте- и мусоросборщиками, сетями, сачками и др.);
- утилизация без нанесения вреда окружающей среде.

общие затраты

$$\sum Z = Z_1 + Z_2.$$

где Z_1 — затраты на приобретение сорбента

где Z_2 — затраты на использование сорбента

Определение критерия экономической эффективности для некоторых сорбентов (условно)

Сорбент	Стоимость сорбента, у. е. за 1 кг	Нефтеемкость, кг нефти/кг сорбента	Критерий экономической эффективности, у. е./кг нефти
Лессорб	3,0	10,0	0,30
Питсорб	7,0	4,0	1,75
БТК-1	11,0	7,0	1,57
Органоминеральный	1,0	8,0	0,13

Схема экономических потерь вследствие неправильного расчета количества сорбента



Последовательность выбора сорбентов

Уровни выбора	Оценка пригодности
1. Оценка необходимых свойств сорбента	Возможность утилизации
	Нефтеемкость Растекаемость Плавуемость Токсичность Скорость насыщения нефтью
2. Отбор по обязательным критериям	Время насыщения
	Плавуемость Сохранение свойств в широком диапазоне температур для возможности использования его в зимний период Простота выполнения технологических операций механизированного нанесения, сбора, утилизации
3. Критерии сравнения	1. Критерий экономической эффективности (критерий цена /нефтеемкость):
	2. Критерий технико-экономической эффективности $\Pi_1 = \frac{m_n}{K}$
	$\Pi_2 = \frac{b_n}{K} \left(\frac{C_{1м^2}}{\rho_n h_{кр}} + C_{тр1кг} L + C_{исп1кг.с} \right)$

6. ОБОРУДОВАНИЕ

- Операции по ликвидации нефтяного разлива проводятся при любых погодных условиях, что влияет на выбор распыляющего оборудования. В зависимости от условий сорбент наносят различными способами:
- при ветре со скоростью не более 0,3 м/с: при малых разливах — пневматическим способом (из переносной емкости, например из закрепленного на спине ранца, наносят сорбент при помощи сжатого воздуха, подаваемого в емкость воздуходувкой с электроприводом от сети, генератора или аккумулятора); при значительных размерах нефтяного пятна — при помощи эжектора с борта судна на воде или с автотранспортного средства, находящегося на берегу;
- при ветре со скоростью более 0,3 м/с и при больших площадях разлива — путем сбрасывания с вертолета или с выносных конструкций в носовой части судна упаковок сорбента в оболочках, освобождающих его у поверхности пятна, или в виде матов с нефтепроницаемыми оболочками;
- при значительном волнении — пневматическим способом на поверхность пятна, если высота волны менее 1,5 м, или гидравлическим способом под пятно, если высота волны более 1,5 м.

Характеристика средств для нанесения сорбентов при локализации разливов нефти на реках

Название средства (производитель)	Описание	Технические данные, комплектация
АУНС-Р (ООО «ГеоЛайнГрутш»)	Автономное устройство для нанесения сорбента типа «ранец» предназначено для применения в труднодоступных местах, где использование стационарных устройств нецелесообразно	Ранец укомплектован аккумулятором. Устройство способно работать без подзарядки в течение 8 ч. Вместимость бункера ранца 1-1,5 кг

Характеристика средств для нанесения сорбентов при локализации разливов нефти на реках

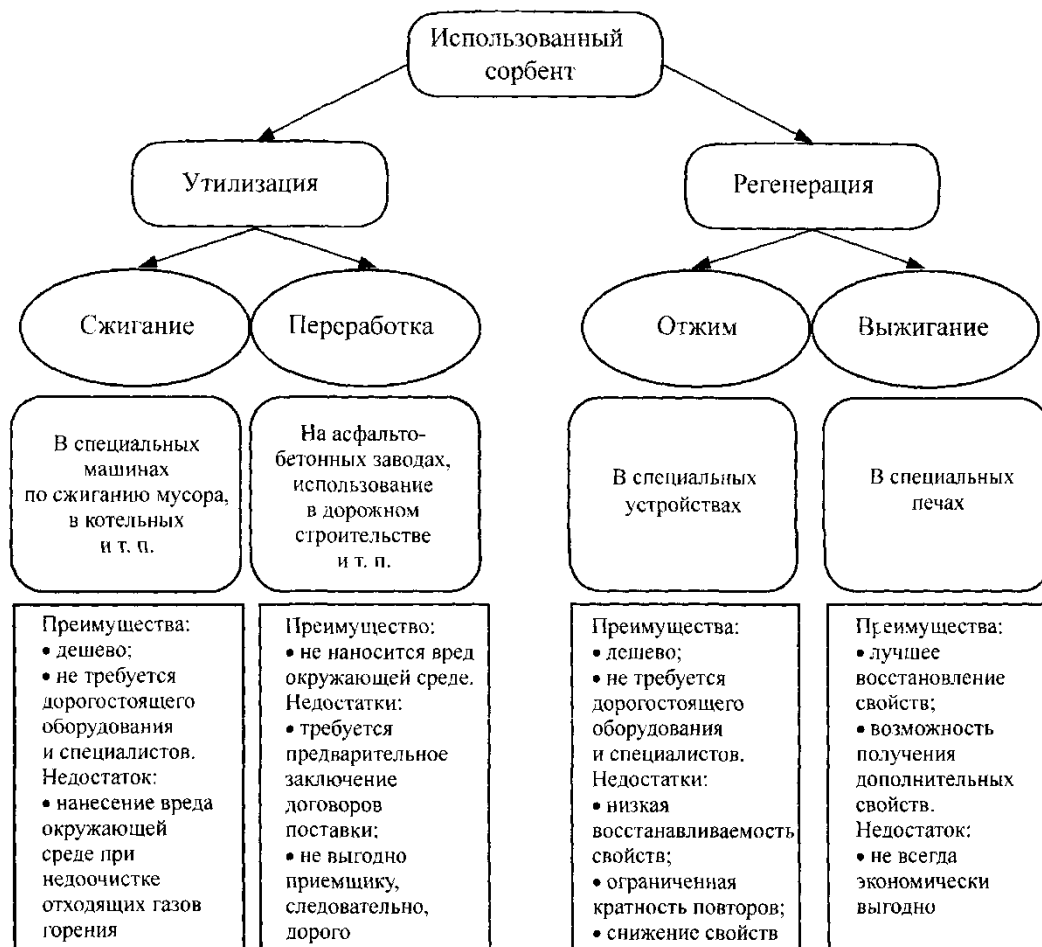
Название средства (производитель)	Описание	Технические данные, комплектация
РС-10 («ЮГМОРСЕРВИС»)	Распылитель представляет собой стальную емкость, приспособленную для переноски двумя работниками вручную. Распыление сорбента производится сжатым воздухом. Дальность распыления регулируется с помощью вентиля. В качестве источника сжатого воздуха используется стационарный компрессор либо сжатый воздух пневмосистемы грузовых автомобилей типа КрАЗ-250	Распылители комплектуются подающим шлангом длиной 5 м, что позволяет оператору осуществлять нанесение необходимого количества сорбента на значительных площадях

7. МЕТОДЫ УТИЛИЗАЦИИ И РЕГЕНЕРАЦИИ

методы утилизации или регенерации

- **Сжигание:**
 - почти все органические природные сорбенты;
 - большинство органических искусственных сорбентов;
 - все виды сорбентов, кроме синтетических (токсичность), при небольшом количестве.
- **Переработка:**
 - в основном неорганические сорбенты при большом количестве и регулярности.
- **Отжим:**
 - синтетические сорбенты (маты, боны, подушки).
- **Выжигание:**
 - неорганические сорбенты с высокой темпера турой горения.

Методы регенерации и утилизации использованных сорбентов



ПОТОПЛЕНИЕ КАК МЕТОД ЛОКАЛИЗАЦИИ

Механизм потопления нефтяного пятна с помощью порошкового вещества: а) загрязненная поверхность; б) нанесение затопляющего препарата; в) абсорбирование; г) утяжеление; д) осаждение конгломерата; е) концентрация и разрушение

