

УДК 661.183.1

СНИЖЕНИЕ ПОЖАРООПАСНОСТИ АВАРИЙНЫХ РАЗЛИВОВ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ АДСОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ МИНЕРАЛЬНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

Бобрышева С.Н., к.т.н., доцент, Журов М.М.

ГУО «Гомельский инженерный институт» МЧС Республики Беларусь

E-mail: Zhurmark@mail.ru

В статье показана возможность получения недорогих отечественных материалов, способных поглощать нефть и нефтепродукты. Представлены результаты экспериментов, подтверждающие снижение пожароопасности углеводородов при образовании конгломератов негорючего адсорбента и нефти (нефтепродуктов).

The article shows the possibility of production of inexpensive adsorbing materials for crude oil and oil products on the basis of home ingredients. The article presents the results of experiments confirming the reduction combustibility conglomerates of non-combustible adsorbent and oil (oil products).

(Поступила в редакцию 24 декабря 2015 г.)

Ведение. Дисперсные материалы широко распространены в технологиях ЧС и их значение для ликвидации и предупреждения ЧС будет неуклонно возрастать. Это обусловлено возможностью реализации не свойственные индивидуальным составам и материалам свойства, в том числе и полифункциональность [1]. Источниками многофункциональности таких дисперсных систем являются сложные химические составы, высокая степень дисперсности, гидрофобность, плавучесть, склонность к слеживанию. Химический состав позволяет согласовывать данные по экологичности и гидрофобности с учетом гидрофобизатора.

При анализе статистики участвовавших ЧС техногенного характера, часто с прогнозируемыми проявлениями и последствиями, возникает необходимость разработки, производства и применения средств комплексного действия. Можно отметить некоторые успехи в этом направлении. Так, известен огнетушащий порошок двойного назначения, позволяющий оказывать не только огнетушащее действие, но и адсорбировать горючие и токсичные газы, выделяющиеся в результате пожара. Практика ликвидации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов (далее ННП) показывает востребованность дисперсного адсорбента, обладающего огнетушащим действием, позволяющего предупредить и при необходимости ликвидировать горение. Реализовать такие требования в одном составе можно посредством обеспечения высокой удельной поверхности материала, способствующей интенсификации процессов, протекающих на поверхности порошка. Потенциальная пожароопасность аварийных разливов ННП на объектах нефтегазовой отрасли и, особенно, при их транспортировке, как в Беларуси, так и в странах СНГ, очевидна [2]. Пожары на таких объектах, как правило, характеризуются затяжным характером и высокой интенсивностью горения. Для тушения ННП в основном требуется подача пены различной кратности от стационарных систем или передвижной пожарной техники. При этом время на сосредоточение необходимого количества сил и средств для проведения пенных атак в большинстве случаев превышает несколько часов, что требует значительных трудовых и экономических затрат. Также следует отметить, что тушение пожаров ННП является сложной и опасной задачей, опасность которой заключается в возможном поражении персонала объекта и личного состава дежурных смен органов и подразделений по чрезвычайным ситуациям. Таким образом, несмотря на развитие и применение новых образцов систем пожаротушения и пожарной техники, вопросы предотвращения и недопущения возможного воспламенения ННП требуют решения. Вместе с тем возможность снижения пожароопасности разливов ННП с применением негорючих адсорбентов остается без внимания. Поэтому целью данной работы явилась разработка для ликвидации аварийных разливов ННП адсорбентов двойного назначения.

Эффективность таких материалов является функцией адсорбционной активности, которая определяется характером пористости, величиной удельной поверхности и особенностями кристаллической структуры адсорбента. Адсорбционные процессы в таких материалах протекают в основном в межслоевом пространстве разбухающих пакетов.

При аварийных разливах нефтепродуктов необходимо всегда учитывать их огнеопасность. Они представляют собой горючие легко воспламеняющиеся жидкости, пары которых с воздухом образуют взрывоопасные смеси. При температуре выше температуры вспышки над открытой поверхностью жидкого топлива образуется горючая смесь. Если эту смесь поджечь, то пламя будет распространяться по поверхности жидкого топлива со скоростью 1,2-1,4 м/сек. В замкнутом сосуде пламя распространяется со скоростью 0,3-0,6 м/сек [3].

Оценка пожарной опасности разливов нефтепродуктов производится по следующим основным характеристикам:

- температуре вспышки (температурные пределы вспышки);
- температуре воспламенения;
- температуре самовоспламенения;
- по группе и потенциалу горючести;
- концентрационным пределам взрывоопасных смесей.

Температура вспышки тесно связана с температурой кипения, т. е. с испаряемостью. Чем легче нефтепродукт, тем лучше он испаряется, тем ниже его температура вспышки. Температурные пределы вспышки ННП зависят от их испаряемости и упругости паров и колеблются в очень широких пределах: от -35 до 36 °С для сырой нефти, от -36 до -7 °С для бензина, от 15 до 60 °С для керосина, от 60 до 120 °С для мазута, от 130 до 325 °С для масла.

Концентрационные пределы воспламенения для жидкостей определяются по справочной литературе, экспериментально или расчетным путем. С точки зрения пожарной безопасности при аварийных разливах ННП необходимо не допустить образования горючей среды. Образование паров горючих нефтепродуктов над зеркалом их разлива при требуемых условиях можно уменьшить. Это также приведет к изменению, как температуры вспышки, так и температуры воспламенения, самовоспламенения и уменьшению потенциала горючести. Тем самым при сочетании этих определенных условий, могут быть созданы условия предотвращения воспламенения углеводородов, которые позволят успешно ликвидировать аварийные разливы ННП. Для этого предлагается использовать природный негорючий, экологически безопасный адсорбент на основе глины.

Адсорбция горючих нефтепродуктов также является одним из направлений повышения эффективности огнетушащих порошков. Наличие мелкой фракции компонентов огнетушащих порошковых составов играет важную положительную роль для адсорбции парообразного горючего материала и продуктов горения. Такие порошки получили название – огнетушащие порошки двойного назначения.

Введение в состав огнетушащих порошков негорючих минеральных адсорбентов, позволяет поглощать парообразную и жидкую фазы нефтепродуктов. Известно применение в таких порошках природного шунгита в качестве активного адсорбента горючих жидкостей [4]. Вместе с адсорбцией с поверхности разлива происходит подавление горения. Адсорбированный нефтепродукт образует с порошком вязкую массу, не способную гореть. Порошки двойного назначения обеспечивают более эффективное тушение очагов горения, связывают и нейтрализуют нефтепродукты и предотвращают их повторное возгорание.

Основная часть. Адсорбент для ликвидации аварийных разливов ННП должен быть олеофильным и гидрофобным. Для хорошей адсорбции порошок адсорбента должен хорошо смачиваться нефтью и не смачиваться водой. Для этого коэффициент поверхностного натяжения твердого вещества должен быть больше коэффициента поверхностного натяжения адсорбируемой жидкости и меньше воды. Значения поверхностного натяжения нефти меняется в зависимости от ее состава и близка к 20 мН/м, для воды это значение составляет $44-51$ мН/м. Поэтому для порошка адсорбента, чтобы удовлетворять требуемым критериям, значение поверхностного натяжения должно быть в пределах $20-44$ мН/м.

Известно применение адсорбционных порошков и для очистки газов от газообразных и парообразных примесей [5]. Достоинством этого метода очистки является высокая степень очистки, а недостатком – невозможность очистки запыленных газов. Возможность минеральных адсорбентов поглощать пары углеводородов позволяет тем самым уменьшить или исключить образования пожароопасных концентраций их паров. Явление адсорбции возникает из-за взаимного притяжения между молекулами адсорбента и адсорбата на границе раздела соприкасающихся фаз, а величина адсорбции напрямую зависит от свободной поверхности адсорбента. Главным достоинством минеральных адсорбентов является большая удельная поверхность, которая у бентонитовых глин может достигать $800 \text{ м}^2/\text{г}$. Вместе с тем эти адсорбенты хорошо адсорбируют полярные соединения и хуже неполярные, из-за отрицательного заряда на поверхности частиц бентонитов. Гидрофильные природные глины в зависимости от вида углеводородов адсорбируют от 30 до 150 мг/г их паров [5]. Однако, наличие в гидрофильных глинах влаги препятствует адсорбции не только паровой фазы углеводородов, но и жидкой. Поэтому, чтобы увеличить адсорбционную емкость природных глин по неполярным молекулам необходимо удалить из ее состава влагу, содержание которой может достигать до 20 %.

Природные бентонитовые глины малоэффективны для адсорбции паров углеводородов, т. к. энергия взаимодействия с парами нефтепродуктов и жидкой фазой нефтепродуктов меньше, чем энергия адсорбции гидрофильных соединений. Для повышения адсорбционной емкости углеводородов и их паров, природные глины подвергают модифицированию (гидрофобизации) [2]. Применение органических модификаторов позволяет менять характер поверхности природных минералов, и тем самым повышать сродство с углеводородами и их парами. Производственные затраты же на изготовление таких гидрофобных адсорбентов на 90 % определяются стоимостью модификатора. Нами предлагается использовать в качестве адсорбента для снижения пожароопасности аварийных разливов ННП, в том числе и в огнетушащих порошках, гидрофобизированные бентонитовые глины с высокоразвитой поверхностью, что способствует поглощению ингредиентов горючего в газовой и конденсированной фазе.

Одним из способов повышения эффективности и увеличения удельной поверхности является повышение дисперсности. С целью решения поставленных задач по критерию дисперсности получаемого порошка и, исходя из особенностей применяемых минералов, осуществлялся выбор метода и оборудования. В таблице 1 представлены данные по размерности получаемых частиц [6].

Анализ представленных в таблице данных позволяет сделать вывод о целесообразности применения планетарной мельницы для получения необходимой дисперсности частиц бентонитовой глины при изготовлении опытных образцов. Однако при помоле одновременно идут процессы диспергирования и агломерирования, и стабилизировать размер частиц в силу их высокой поверхностной активности даже на короткое время не удастся. В связи с этим возникла необходимость в модификации порошков, которая бы привела к образованию протекторной пленки, препятствующей слипанию частиц. Для этих целей осуществлялся подбор веществ, предназначенных стабилизировать размер частиц глины, а также посредством модификации придать ей гидрофобность.

Классическая технологическая схема производства адсорбентов включает в основном процессы измельчения, смешения и сушки, комбинируемые в различной последовательности, совмещении, разделении. В настоящей работе использованы технологии, позволяющие создавать материалы с требуемым комплексом свойств [7]. Применяемое в таких процессах оборудование представляет собой или современную модификацию стандартного, но более управляемого, эффективного и менее энергоемкого оборудования, использование которого оправдано конечным результатом и качеством продукта. Технологический цикл получения адсорбента включает введение функциональных добавок, предназначенных обеспечивать такие эксплуатационные свойства, как гидрофобность, дисперсность, предотвращение слеживаемости, плавучесть, текучесть, влажность и водопоглощение.

Таблица 1 – Сравнительный анализ дисперсности материала, полученного на различном оборудовании

| Оборудование | Схема измельчения | Дисперсность | Область применения |
|---|--|-------------------------|---|
| Шаровые мельницы | Истирание, удар | Менее 100 мкм – 60-80 % | Строительные материалы |
| Планетарные мельницы | Истирание, удар | Менее 40 мкм – 80-95 % | Размол пород, содержащих золото, алмазы, стекло пигменты химических средств пожаротушения |
| Бисерные мельницы | Истирание, удар | Менее 10 мкм – 95 % | Пигменты, лекарственные препараты |
| Суспензионные аппараты | Механическое, ультразвуковое воздействие | 1 мкм – 1 нм | Лекарственные препараты, эмульсии |
| Ультразвуковые аппараты диспергирования | Ультразвуковое воздействие | 0,1 – 1,0 мкм | Лекарственные препараты |

В качестве сырья нами использовалась бентонитовая глина Острожанского месторождения, расположенного юго-западнее одноименной деревни в Лельчицком районе Гомельской области. Глина в естественной влажности серо-оливкового цвета, мылкая на ощупь, в сухом состоянии светло-серая. После 24 часов набухания в воде глина вручную и с помощью механической мешалки разбивалась в суспензию до консистенции жидкой сметаны, далее добавлялась вода в пропорции 1:1 и суспензия тщательно перемешивалась вручную. Для удаления посторонних включений суспензия перетиралась через сито с размером ячейки 1 мм. Далее суспензия помещалась в бак для седиментации в течение 6 часов. После седиментации вода сливалась через сифон, сырье извлекалось из бака. Вода и крупный песок, осевший на дне, в дальнейшем технологическом процессе не участвовали. Дисперсное сырье выкладывалось тонким слоем на противень и подвергалось воздушной сушке в течение 24 часов. Далее предварительно измельчалось с помощью ручной мельницы дискового типа. После этого следовала сушка в сушильном шкафу при температуре 110 °С в течение 6 часов до постоянной массы. Признаком постоянной влажности являлось отсутствие снижения массы образца за время 30 мин [8].

Высушенные образцы глины модифицировались и диспергировались в планетарной мельнице «Пульверизетте – 5» в течение 10 мин. Масса каждого образца составляла 200 г (180 г – масса исходной бентонитовой глины и 20 г – масса модификатора), количество шаров на образец – 10 шт., диаметр шара – 10 мм, частота вращения барабана – 320 об/мин. Для определения эффективности порошка адсорбента при ликвидации аварийных разливов ННП была изготовлена опытная партия адсорбента «ОПА-2,1» в количестве 50 кг.

В качестве модификатора использовались отходы Гомельского жирокombината, которые являются гидрофобными и относятся к природным адгезивным веществам. Его крепящее действие основано на создании связей между ним и поверхностью порошка адсорбента путем поверхностного сцепления.

Пороговые концентрации воспламенения паров нефти и нефтепродуктов являются постоянными и имеют конкретные численные значения для всех фракций углеводородов. Для каждой из этой фракции относительное значение концентрации воспламенения при фиксированной температуре является значимой характеристикой, но для образования над поверхностью конгломерата требуемой концентрации для воспламенения требуется его нагреть. Поэтому с точки зрения пожарной безопасности интерес представляет именно температура воспламенения конгломерата, образованного углеводородом и негорючим адсорбентом.

Применение адсорбента «ОПА-2,1» при аварийных разливах нефтепродуктов позволяет уменьшить пожарную опасность углеводородов: применение адсорбента приводит к снижению концентрации паров над поверхностью углеводородов при фиксированной температуре. Тем самым необходимая концентрация воспламенения паров конгломерата достигается при более высоких температурах, что приводит к повышению температуры воспламенения.

Для определения адсорбционных характеристик порошка модифицированной бентонитовой глины использовалась методика [9], основанная на поглощении слоя нефтепродуктов налитых на слой воды, помещенной в химический стакан: в сосуд с водой с помощью пипетки наносили 60,0-140,0 г (в зависимости от плотности) нефтепродуктов, на слой нефтепродуктов распыляли навеску порошка. После полного насыщения нефтепродуктами адсорбент извлекали с поверхности воды, давали стечь не поглощенным нефтепродуктам и взвешивали. Адсорбционную емкость вычисляли с точностью до 0,01 г.

На основании зависимостей адсорбционной емкости по ННП от концентрации модификатора в адсорбенте с использованием методики [9] установлено, что оптимальным является использование модификатора в количестве 10 ± 1 мас.д., %, при котором удельный вес частиц порошка с меньшим диаметром (60-70 мкм) увеличивается и составляет 40 %. Таким образом, были получены значения адсорбционной емкости по углеводородам: для нефти (месторождений Беларуси) – 2,1 г/г, для дизельного топлива (летнего) – 1,78 г/г, для бензина АИ-95 – 1,7 г/г.

Результаты по исследованию адсорбционной емкости по нефти (месторождений Беларуси), в зависимости от массовой доли модификатора в адсорбенте, представлены на рисунке 1.



Рисунок 1 – Адсорбционная емкость модифицированной бентонитовой глины

Кроме того, данный модификатор обеспечивает сохранность придаваемых адсорбенту свойств более 2 лет.

Для определения дисперсности были проведены исследования на классификаторе. Распределение частиц по дисперсности модифицированной (образцы адсорбента «ОПА-2,1») и не модифицированной глины представлено на рисунке 2.

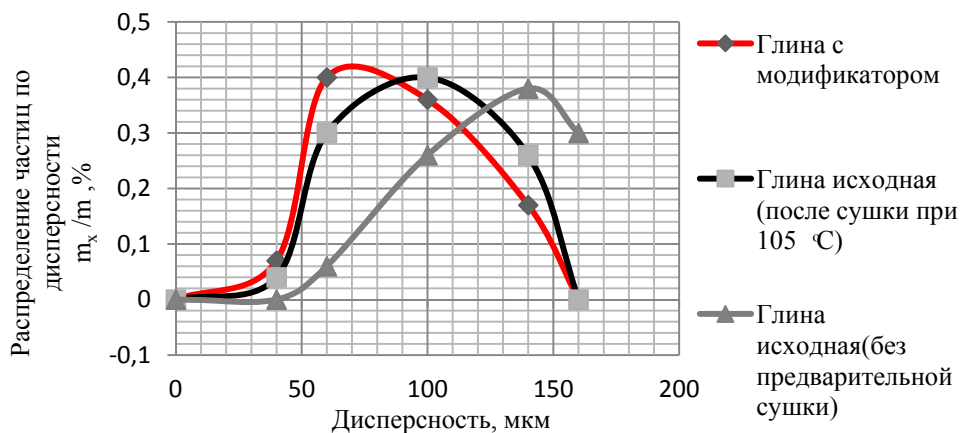


Рисунок 2 – Распределение частиц порошка по крупности

Для определения температуры вспышки и воспламенения конгломерата нефти (нефтепродуктов) и негорючего адсорбента использовалась методика, разработанная совместно

с научно-практическим центром учреждения «Гомельское областное управление МЧС» [10].

При нанесении порошка адсорбента в количестве 1 кг на 1 м² поверхности конгломерата (нефти и адсорбента), с учетом полной адсорбции углеводородов, не происходит воспламенения горючих концентраций паров при температуре конгломерата до 185,6 °С, в то время как пары исследуемой нефти без адсорбента воспламеняются при температуре не более 25 °С.

Результаты по определению температуры воспламенения конгломератов, образованных адсорбентом типа «ОПА-2,1» и углеводородами, приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Температуры воспламенения конгломератов

| Вид конгломерата | Температура воспламенения исходного углеводорода, °С | Температура воспламенения конгломерата, °С | Адсорбционная емкость по углеводородам, г/г адсорбента «ОПА-2,1» |
|---|--|--|--|
| Конгломерат адсорбента «ОПА-2,1» и бензина АИ-95 | - 27 | 84,6 | 1,7 |
| Конгломерат адсорбента «ОПА-2,1» и дизельного топлива (летнего) | 62 | 103,6 | 1,78 |
| Конгломерат адсорбента «ОПА-2,1» и нефти (месторождений Беларуси) | 67 | 185,6 | 2,1 |

Из представленных в таблице 2 данных видно, что температура воспламенения конгломератов нефтепродуктов возрастает с увеличением температуры воспламенения исходного углеводорода. Вместе с тем, потенциал горючести образованных конгломератов зависит от удерживающей способности адсорбента. Поэтому с точки зрения пожарной безопасности интерес представляет количество удерживаемых нефтепродуктов в момент воспламенения. На рисунке 3 представлены зависимости удерживающей способности адсорбента «ОПА-2,1» для различных смесей углеводородов от температуры. Экспериментально установлено, что в образованных конгломератах разработанного адсорбента на основе бентонитовой глины и нефтепродуктов в момент их воспламенения остаточное количество бензина АИ-95, дизельного топлива (летнего) и нефти (месторождений Беларуси) соответственно составляет 0,47, 0,585 и 0,678 г на грамм адсорбента соответственно.

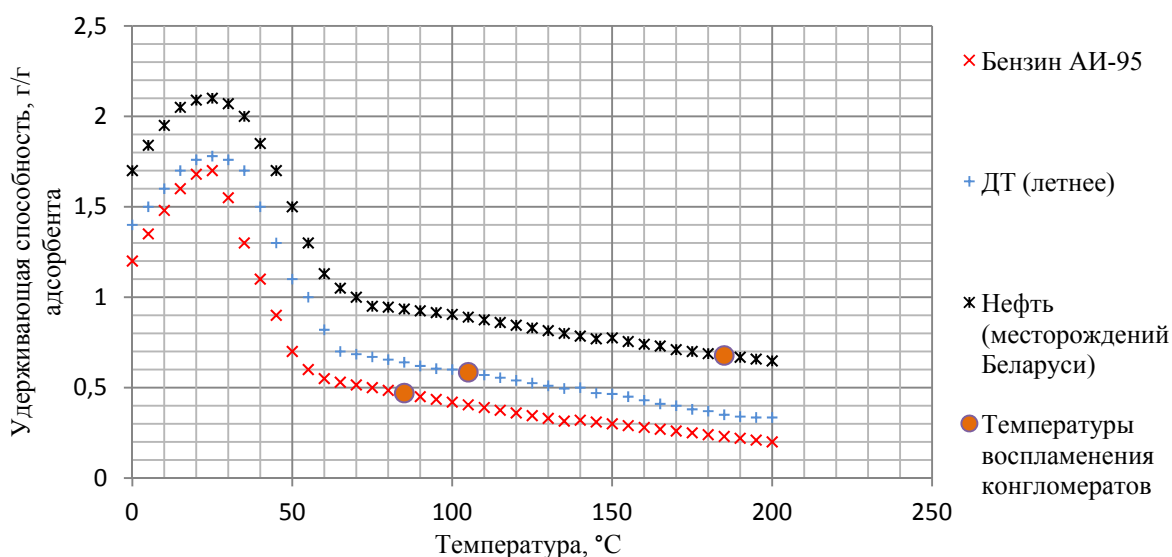


Рисунок 3 – Зависимости удерживающей способности от температуры

Кроме определения температуры воспламенения общими характеристиками пожа-

ровзрывоопасности веществ и материалов при оценке пожарной опасности для жидких и твердых веществ и материалов являются: группа горючести, температура самовоспламенения и способность взрываться и гореть при взаимодействии с водой, кислородом воздуха и другими веществами [11]. Поэтому из вышеуказанных показателей особую опасность, с точки зрения пожарной безопасности для аварийных разливов ННП, кроме температуры воспламенения, представляет такой показатель как группа горючести. Ведь по данной пожароопасной характеристике нефть относится к легко воспламеняемой жидкости.

Авторами работы проведены испытания по определению группы горючести конгломератов, образованных адсорбентом «ОПА-2,1» и углеводородами, согласно ГОСТ 12.1.044-89 [8], результаты испытаний приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Результаты испытаний по определению группы горючести

| Вид конгломерата | Адсорбционная емкость по углеводородам, г/г адсорбента «ОПА-2,1» | Δt_{\max} , °C | Δm , % | Группа горючести |
|---|--|------------------------|----------------|------------------|
| Конгломерат адсорбента «ОПА-2,1» и бензина АИ-95 | 1,7 | 28 | 32 | Трудногорючие |
| Конгломерат адсорбента «ОПА-2,1» и дизельного топлива (летнего) | 1,78 | 44 | 46 | Трудногорючие |
| Конгломерат адсорбента «ОПА-2,1» и нефти (месторождений Беларуси) | 2,1 | 54 | 54 | Трудногорючие |

По значению максимального приращения температуры Δt_{\max} и потере массы Δm образованные конгломераты по группе горючести относятся к трудногорючим.

Заключение. На основании зависимостей адсорбционной емкости по ННП от концентрации модификатора с использованием методики [9] установлено, что применение отходов Гомельского жирового комбината в качестве модификатора позволяет создавать эффективные адсорбенты для ННП. Установлено, что оптимальным количеством модификатора является 10 ± 1 мас.д., % при котором удельный вес частиц порошка с меньшим диаметром (60-70 мкм) увеличивается и составляет 40 %, а емкость по углеводородам составляет: для нефти (месторождений Беларуси) – 2,1 г/г, для дизельного топлива (летнего) – 1,78 г/г, для бензина АИ-95 – 1,7 г/г.

С применением разработанной методики определены температуры вспышки и воспламенения конгломератов углеводородов и адсорбента «ОПА-2,1»: температура вспышки (воспламенения) конгломерата нефти (месторождений Беларуси) и адсорбента «ОПА-2,1» составляет $181,6^\circ\text{C}$ ($185,6^\circ\text{C}$), конгломерата бензина АИ-95 и адсорбента «ОПА-2,1» – $82,6^\circ\text{C}$ ($84,6^\circ\text{C}$), конгломерата дизельного топлива (летнего) и адсорбента «ОПА-2,1» – $101,6^\circ\text{C}$ ($103,6^\circ\text{C}$), образованные конгломераты по группе горючести относятся к трудногорючим.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бобрышева, С.Н. Природные минералы в качестве адсорбентов нефти и нефтепродуктов / С.Н. Бобрышева, В.Б. Боднарук, А.С. Дмитриченко, М.М. Журов // Чрезвычайные ситуации: образование и наука. – 2010. – № 2(5). – С. 24-38.
2. Бобрышева, С.Н. Применение минеральных отходов в составе адсорбентов для нефти и нефтепродуктов / С.Н. Бобрышева, М.М. Журов, И.М. Вертячих, Л.О. Кашлач // Чрезвычайные ситуации: образование и наука. – 2015. – № 1(10). – С. 120-128.
3. Волков, О.М. Пожарная безопасность на предприятиях транспорта и хранения нефти и нефтепродуктов [Текст] / О.М. Волков, Г.А. Проскурников. – Москва: Недра, 1981. – 256 с.
4. Огнетушащий порошок двойного назначения: пат. 2256477 Рос. Федерации, А62D1/00 / М.Г. Рогов, С.И. Шувалов, Г.Г. Михеев, М.Ю. Шадрин; заявитель – Рогов М.Г. и др. № 2256477; заявл. 11.08.2003; опубл. 20.07.2005 // Бюл. № 20. – 4 с.
5. Радионов А.И. Техника защиты окружающей среды [Текст] / А.И. Радионов, В.Н. Клушин, Н.С. Торочешников. – М.: Химия, 1989. – 512 с.

6. Бакун, В.Г. Химический состав и ионообменный комплекс модифицированных бентонитов и диатомитов Ростовской области. / В.Г. Бакун, С.А. Кононенко, А.И. Собчинский, А.П. Савостьянов. – Новочерк. гос. техн. ун-т.: Новочеркасск, Деп. в ВИНИТИ №235-В97, 1996. – 8 с.
7. Федосов, П.А. Оптимизация состава и технологии получения огнетушащего порошка. / П.А. Федосов, В.Б. Боднарук, С.Н. Бобрышева. – Черкассы, Теория и практика ликвидации чрезвычайных ситуаций: материалы Межд. научно-практич. конф., 2009. – С. 236–238.
8. Каменщиков, Ф.А. Нефтяные сорбенты. / Ф.А. Каменщиков, Е.И. Богомольный. – Москва-Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2005. – 268 с.
9. Программа и методика испытаний сорбента из пенополиуретана в лабораторных условиях. – Минск: БГУ, 2001. – 7 с.
10. Методика определения снижения пожароопасности конгломерата негорючего адсорбента и нефти (нефтепродуктов). – Гомель: НПЦ, 2015. – 9 с.
11. ГОСТ 12.1.044-89 – ССБТ. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения.