

# Экозащитная технология ликвидации разливов нефтепродуктов

Е. И. МАКАРОВА, канд. техн. наук, доцент кафедры инженерной химии и естествознания  
 Петербургского государственного университета путей сообщения



**Аварийные разливы нефти и нефтепродуктов, возникающие при транспортировке по железной дороге, — серьезная проблема. Несмотря на множество методов их устранения поиск новых решений в этой области продолжает быть актуальным. На кафедре инженерной химии ПГУПС разработана технология, предполагающая использование в данных целях самопроизвольно твердеющих смесей. При этом продукт ликвидации — защитный слой — может быть в дальнейшем использован как минимум в трех направлениях.**

Железнодорожный транспорт является крупнейшим транспортом в Российской Федерации: на его долю приходится до 75% от общего объема перевозок данных грузов. При аварийных разливах, происходящих достаточно часто, нефть и нефтепродукты быстро распространяются по поверхности земли, загрязняют почву и подземные воды. Жидкие углеводороды, как и любая жидкость, продвигаются в пористой или трещиноватой проницаемой среде под влиянием сил гравитации. Основная нагрузка при аварийных разливах на железнодорожном транспорте, в силу специфики производства, ложится на пути и междупутья, что существенно затрудняет применение известных в настоящее время технологий ликвидации нефтеразливов.

## Основа технологии

При разработке новой технологии ликвидации аварийных разливов нефтепродуктов было принято во внимание, что существуют достаточно масштабные системы, имеющие скрытый, пока еще используемый не в полном объеме, экозащитный резерв, который может быть использован в ликвидационных технологиях с образованием полезного продукта. Этот резерв основан на энергетике превращений в системе, физико-химических свойствах образующихся наночастиц и формировании физической структуры некоторых материалов. Примером таких систем, содержащих экозащитный резерв, могут быть системы с искусственным камнеобразованием (технологии твердения вяжущих смесей).

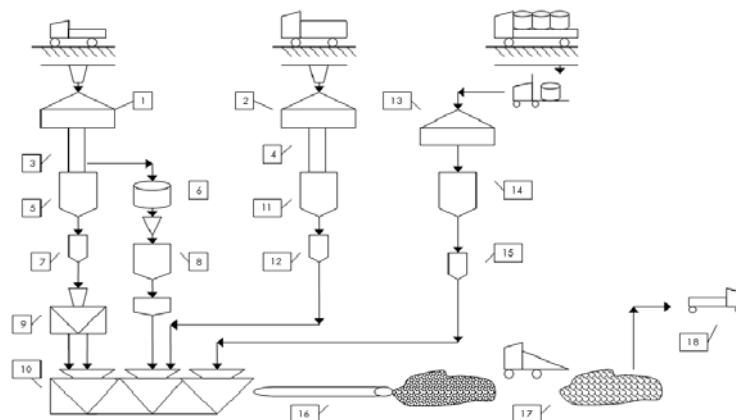
Научная основа ликвидационной технологии аварийных разливов нефтепродуктов с помощью твердеющих вяжущих смесей базируется на самопроизвольных процессах в системах, способных осуществлять транспорт нефтепродуктов с минеральной поверхности за счет капиллярного подсоса, возникающего в формирующейся системе пор. Энергетической основой такого процесса является понижение энергии Гиббса от  $-49,3$  до  $-2148,5$  кДж, что зависит от природы вяжущей смеси.

В данном случае под ликвидацией следует понимать самопроизвольное поднятие мазута с минеральной поверхности и блокирование его в формирующийся камень, что приводит к очистке минеральной поверхности.

Модельный эксперимент — нанесение твердеющих вяжущих смесей разной природы на поверхность мазута — показал, что в ликвидационных технологиях могут быть использованы не все вяжущие смеси. Например, гипсовая вяжущая смесь показала отсутствие свойства поднятия мазута с минеральной основы [1]. Это объясняется тем, что в процессе ликвидации аварийных разливов с использованием вяжущих смесей существенную роль играет природа связи образующихся в результате процесса твердения гидратов. Поскольку в нефтепродуктах преимущественно ковалентная связь, для повышения эффективности удаления нефтепродуктов с минеральной основы необходимы вяжущие смеси, которые в результате твердения образуют гидраты также преимущественно ковалентной связи (подобное с подобным).

Таким образом, максимальная эффективность ликвидации достигается при выполнении необходимых условий:

- самопроизвольность протекания процесса твердения;
- образование в результате твердения продуктов наноразмера;



**Рис. 1. Технологическая схема производства шлакощелочной вяжущей смеси для ликвидации аварийных разливов нефтепродуктов:** 1 — закрытый склад для хранения доменного шлака; 2 — закрытый склад (вертикальный силос) для хранения песка; 3 — транспортер для транспортировки шлака; 4 — расходный бункер для песка; 5 — расходный бункер для доменного шлака; 6 — мельница сухого помола; 7 — весовые дозаторы; 8 — расходный бункер для молотого доменного шлака; 9 — шнековый смеситель; 10 — шнековый смеситель (очередность дозирования компонентов: тонкомолотый шлак — песок —  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ); 11 — расходный бункер для песка; 12 — весовой дозатор; 13 — закрытый склад для хранения  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ; 14 — расходный бункер для песка; 15 — весовой дозатор; 16 — автотранспортировка шлакощелочной смеси на место нефтяного разлива; 17 — сбор пропитанного нефтепродуктами защитного слоя; 18 — вывоз защитного слоя к месту утилизации.

- соответствующая природа связи образующихся гидратов;
- формирование в процессе твердения капиллярных пор с размером от 100 до 10000 нм.

Капиллярные поры в данном случае необходимы для осуществления капиллярного подсоса нефтепродуктов с минеральной основы, а частицы наноразмера способствуют адсорбции нефтепродуктов.

Проведенные исследования подтвердили, что соблюдение этих условий позволяет достичь максимальной чистоты минеральной основы при ликвидации аварийных нефтеразливов [2]. В результате анализа были выбраны четыре вяжущие смеси, отвечающие всем условиям: шлакощелочная, глинофосфатная, цементная и пенобетонная. В дальнейшем было установлено, что при понижении уровня свободной энергии Гиббса система способна достаточно быстро поднять мазут с минеральной основы, при этом время транспорта мазута цементной и пенобетонной системой ( $\Delta G^{\circ}_{298} = -49,3$  кДж,  $K_{xp} = 1,02$ ) составляет 120 мин, глинофосфатной ( $\Delta G^{\circ}_{298} = -423,6$  кДж,  $K_{xp} = 1,19$ ) — 30 мин, а шлакощелочной ( $\Delta G^{\circ}_{298} = -2148,5$  кДж,  $K_{xp} = 2,39$ ) — 3 мин. Таким образом, был сделан вывод, что чем сильнее, с точки зрения термодинамики, система, тем быстрее она способна эвакуировать мазут с минеральной основы, что косвенно отражает константа химического равновесия ( $K_{xp}$ ).

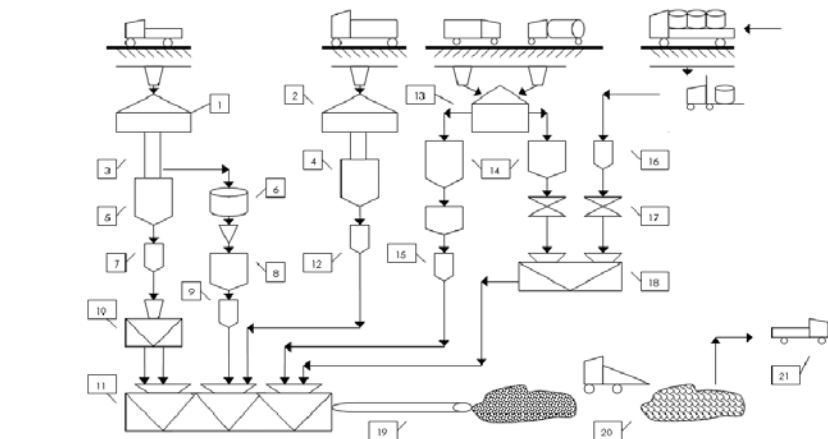
В дальнейшем была определена экозащитная емкость процесса ликвидации аварийных разливов нефтепродуктов твердеющими вяжущими смесями. При этом установлено, что шлакощелочная вяжущая система, имеющая самое отрицательное значение энергии Гиббса, характеризуется наиболее высоким значением емкости по сравнению с другими выбранными вяжущими системами.

Полученные в результате модельных экспериментов данные легли в основу новой разработанной технологии (патенты № 2305152 и № 2390606).

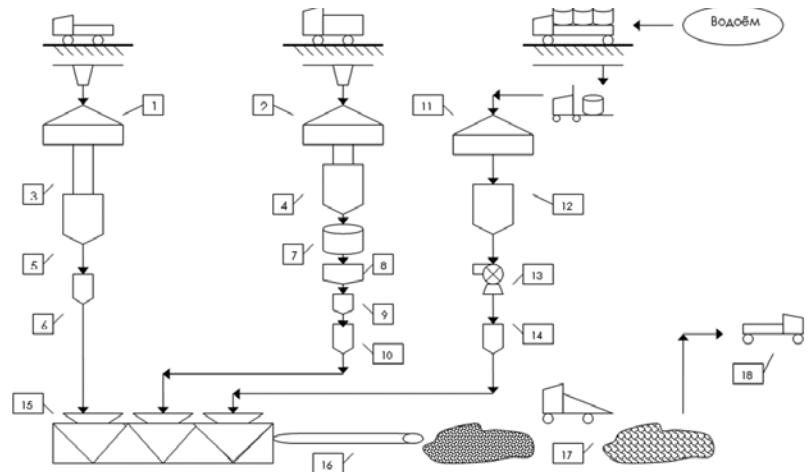
**Технологический процесс**

В случае аварии, связанной с разливами нефтепродуктов, из ближайшего растворного узла, имеющегося в любом крупном населенном пункте, подается машина с вяжущей смесью, которая при помощи раствор-насоса заливается на нефтеразлив.

Для достижения максимального эффекта удаления нефтепродуктов с минеральной поверхности необходимо, чтобы вяжущая смесь была пригото-



**Рис. 2. Технологическая схема производства глинофосфатной вяжущей смеси для ликвидации нефтеразлива:** 1 — закрытый склад для хранения глины; 2 — закрытый склад (вертикальный силос) для хранения песка; 3 — транспортер для транспортировки глины; 4 — расходный бункер для песка; 5 — расходный бункер для глины; 6 — мельница сухого помола; 7 — весовой дозатор; 8 — расходный бункер для молотой глины; 9 — весовой дозатор молотой глины; 10 — шнековый смеситель; 11 — шнековый смеситель (очередность дозирования компонентов: тонкомолотая глина — песок — FeO — H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> — H<sub>2</sub>O); 12 — расходный бункер для песка; 13 — закрытый склад железосодержащего (Fe II) продукта и концентрированной H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>; 14 — расходные емкости; 15 — весовой дозатор; 16 — расходная емкость воды; 17 — объемные дозаторы кислоты и воды; 18 — смеситель для кислоты и воды; 19 — автотранспортировка фосфатной смеси на место нефтяного разлива; 20 — сбор пропитанного нефтепродуктами защитного слоя; 21 — вывоз защитного слоя к месту утилизации



**Рис. 3. Технологическая схема производства цементной смеси для ликвидации нефтяного разлива:** 1 — закрытый склад для хранения песка; 2 — закрытый склад (вертикальный силос) для хранения цемента; 3 — ленточный питатель для транспортировки песка; 4 — расходный бункер для цемента; 5 — расходный бункер для песка; 6 — весовой дозатор; 7 — мельница; 8 — накопительная емкость; 9 — расходная емкость; 10 — весовой дозатор; 11 — закрытый склад для хранения воды; 12 — расходная емкость воды; 13 — насос; 14 — весовой дозатор воды; 15 — шнековый горизонтальный смеситель для приготовления цементной смеси (очередность дозирования компонентов: песок — цемент — вода); 16 — подача цементной смеси на место нефтяного разлива; 17 — сбор пропитанного нефтепродуктами защитного слоя; 18 — вывоз защитного слоя к месту утилизации

на с соблюдением рационального соотношения компонентов: жидко-твердое отношение должно быть от 0,3 до 0,8, а соотношение вяжущее/заполнитель — не превышать 1 : 4. Разработанные технологические схемы производства вяжущих смесей для ликвидации аварийных разливов нефтепродуктов (рис. 1–4) могут быть реализованы на базе типового оборудования.

Нанесенная на нефтеразлив вяжущая смесь отвердевает, образуя при этом защитный пропитанный нефтепродуктами слой, который может быть легко удален. После снятия защитного слоя с

минеральной основы загрязненная ранее поверхность становится чистой.

Возможно вторичное покрытие вяжущей смесью в случае, если этого требуют размеры появившегося на поверхности пятна нефтепродуктов.

Исследования соотношений мазута и вяжущей смеси показали, что максимальная чистота поверхности достигается, когда соотношение вяжущая смесь/мазут составляет не более чем 3 : 1; дальнейшее увеличение количества вяжущего вещества нецелесообразно.

Если нефтеразлив имеет небольшие размеры, то приготовление вяжущей

смеси возможно непосредственно на аварийном участке.

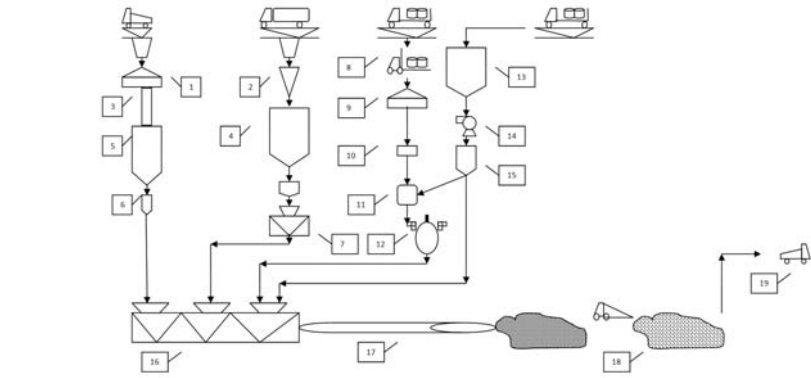
Проведенный экономический анализ показал, что стоимость одной тонны вяжущей смеси, приготовленной для ликвидации аварийного нефтеразлива, составляет 5–20 тыс. руб., что намного ниже стоимости, например сорбентов.

**Конечный продукт технологии**

Основная проблема всех технологий ликвидации аварийных нефтеразливов заключается в том, что в результате очистных мероприятий образуется достаточно большое количество отхода, содержащего нефтепродукты. Отличительной особенностью разработанной технологии является то, что защитный слой с поглощенными нефтепродуктами может быть использован минимум по трем направлениям:

- сниматься и после измельчения применяться в качестве заполнителя при получении соответствующих материалов (шлакощелочных и глинофосфатных бетонов);
- использоваться по месту разлива для укрепления поверхности;
- подвергаться термической обработке с образованием дегидратированных продуктов, пригодных для дальнейшего использования.

Применение измельченного защитного слоя в качестве заполнителя в шлакощелочных и глинофосфатных материалах позволяет получить мате-



**Рис. 4. Технологическая схема производства пенобетонной смеси для ликвидации нефтяного разлива:** 1 — закрытый склад для хранения песка; 2 — закрытый склад (вертикальный силос) для хранения цемента; 3 — транспортер для транспортировки песка; 4 — расходный бункер для цемента; 5 — расходный бункер для песка; 6 — весовой дозатор; 7 — шнековый смеситель; 8 — автотранспортировка пенообразующей добавки в полиэтиленовых бочках; 9 — закрытый склад для хранения пенообразующей добавки; 10 — объемное дозирование вручную пенообразующей добавки; 11 — емкость для приготовления рабочего раствора пенообразующей добавки; 12 — пеногенератор; 13 — расходная емкость технической воды; 14 — насос; 15 — весовой дозатор воды; 16 — смеситель для приготовления пенобетонной смеси (очередность дозирования компонентов: песок — цемент — вода — пена); 17 — подача пенобетонной смеси на место нефтяного разлива; 18 — сбор пропитанного нефтепродуктами защитного слоя; 19 — вывоз защитного слоя к месту утилизации.

риалы с прочностью 12–14 МПа, в зависимости от природы вяжущего вещества (рис. 5–6). Водные вытяжки из полученных материалов нефтепродуктов не содержат (рис. 7–8).

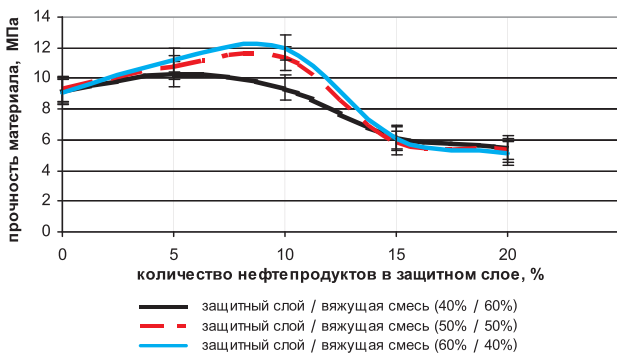
**Заключение**

Выбор конкретного метода ликвидации нефтеразливов определяется условиями и возможностями предприятия. Следует иметь в виду, что, согласно Постановлению Правительства РФ от 21 августа 2000 г. № 613 «О неотложных мерах по предупреждению и ликвидации аварийных разливов нефти и неф-

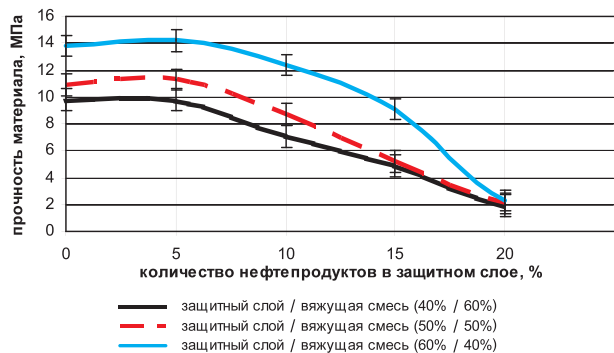
тепродуктов», время локализации разлива нефти и нефтепродуктов не должно превышать 4 ч при разливе в акватории и 6 ч при разливе на почве. При соблюдении данного условия будет достигнута максимальная эффективность ликвидации загрязнений.

**Литература**

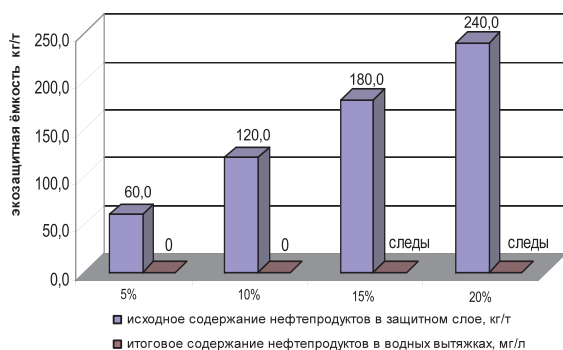
1. Сватовская Л. Б., Макарова Е. И. Новая гео-защитная технология ликвидации нефтеразливов на транспорте // *Естественные и технические науки*. — 2008. — № 4. — С. 259–265.
2. Сватовская Л. Б., Макарова Е. И. О природе процесса ликвидации нефтеразливов самовердующими вяжущими смесями // *Известия ПГУПС*. — 2010. — Вып. 2 (23). — С. 239–249.



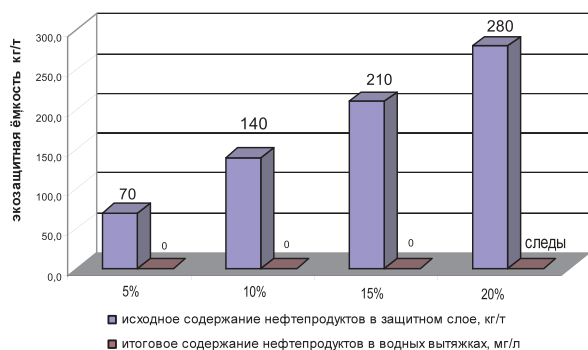
**Рис. 5. Зависимость прочности глинофосфатного материала от количества вводимого защитного слоя**



**Рис. 6. Зависимость прочности шлакощелочного материала от количества вводимого защитного слоя**



**Рис. 7. Анализ водных вытяжек из образцов глинофосфатных материалов**



**Рис. 8. Зависимость прочности шлакощелочного материала от количества вводимого защитного слоя**