ГОСУДАРСТВЕННОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ
«УНИВЕРСИТЕТ ГРАЖДАНСКОЙ ЗАЩИТЫ МИНИСТЕРСТВА
ПО ЧРЕЗВЫЧАЙНЫМ СИТУАЦИЯМ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ»

УДК 614.8:661.183.1

ЖУРОВ
Марк Михайлович

КОМПОЗИЦИОННЫЙ АДСОРБЕНТ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОЙ БЕНТОНИТОВОЙ ГЛИНЫ ДЛЯ ЛИКВИДАЦИИ АВАРИЙНЫХ РАЗЛИВОВ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

по специальности 05.26.02 – безопасность в чрезвычайных ситуациях
(по отраслям)

Минск 2017

Научная работа выполнена в государственном учреждении образования «Университет гражданской защиты Министерства по чрезвычайным ситуациям Республики Беларусь».

Научный руководитель:	**Бобрышева Светлана Николаевна,** кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры организации деятельности органов и подразделений по чрезвычайным ситуациям Гомельского филиала государственного учреждения образования «Университет гражданской защиты Министерства по чрезвычайным ситуациям Республики Беларусь».
Официальные оппоненты:	**Богданова Валентина Владимировна,** доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией огнетушащих веществ учреждения БГУ «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем»;
	Навроцкий Олег Дмитриевич, кандидат технических наук, начальник отдела исследований в области ликвидации чрезвычайных ситуаций учреждения «Научно-исследовательский институт пожарной безопасности и проблем чрезвычайных ситуаций МЧС» Республики Беларусь.
Оппонирующая организация:	Государственное научное учреждение «Институт природопользования НАН Беларуси».

Защита состоится 16 июня 2017 г. в 14^{30} на заседании совета по защите диссертаций К 11.01.01 при государственном учреждении образования «Университет гражданской защиты Министерства по чрезвычайным ситуациям Республики Беларусь» по адресу: 220118, г. Минск, ул. Машиностроителей, 25, актовый зал. Ученый секретарь: тел. +375 (17) 341-32-99, K11.01.01@ucp.by.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке государственного учреждения образования «Университет гражданской защиты Министерства по чрезвычайным ситуациям Республики Беларусь».

Автореферат разослан ____________ 2017 г.

Ученый секретарь совета
по защите диссертаций,
кандидат технических наук, доцент В.А.Кудряшов

ВВЕДЕНИЕ

Нефтедобывающие предприятия и нефтеперерабатывающие комплексы создают угрозу загрязнения окружающей среды как непосредственными выбросами нефти и нефтепродуктов (далее – ННП) при авариях, так и промышленными технологическими и сточными водами, содержащими нефтепродукты (далее – НП).

На территории Республики Беларусь риски аварийных разливов ННП высоки, так как их ввозят для нужд страны в количестве более 22 млн т в год. Кроме того, в Беларуси производится добыча и осуществляется транзит нефти в другие страны. По данным МЧС, в нашей стране с 2002 по 2016 год произошел ряд серьезных аварий, связанных с выбросом ННП в окружающую среду (всего произошло 37 аварийных разливов ННП). Анализ статистики аварийных разливов ННП на объектах нефтегазовой отрасли свидетельствует о пожароопасности таких разливов. Пожары на таких объектах характеризуются затяжным характером и высокой интенсивностью горения. При этом тушение пожаров ННП является сложной и опасной задачей, обусловленной возможностью поражения персонала объекта и личного состава дежурных смен органов и подразделений по чрезвычайным ситуациям. Поэтому ликвидация аварийных разливов нефти и нефтепродуктов (далее – ЛАРН) с применением методов, снижающих пожароопасность аварийных разливов ННП и позволяющих решать экологические проблемы, является актуальной задачей. Вместе с тем методам ЛАРН с применением негорючих адсорбентов, которые позволяют снижать пожарную опасность таких разливов, не уделялось достаточного внимания.

Настоящая работа посвящена разработке негорючего адсорбента на основе бентонитовой глины и рекомендаций по его применению для ЛАРН физико-химическим методом. В ее основу положены результаты комплексных исследований состава и свойств адсорбента на основе бентонитовой глины для ЛАРН, позволяющего снижать пожарную опасность разливов ННП. До настоящего времени бентонитовые глины не применялись в качестве нефтепоглощающих материалов (далее – НПМ) для ЛАРН с водной поверхности по причине отсутствия плавучести в нефтенасыщенном состоянии. Поэтому актуальными являются комплексные исследования состава и свойств адсорбента на основе бентонитовой глины для его эффективного применения при ЛАРН.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Связь работы с крупными научными программами, темами

Работа выполнялась в рамках: ГПНИ «Функциональные и композиционные материалы» (подпрограмма «Наноматериалы и нанотехнологии»), задание 2.4.05 по теме «Разработка и исследование функциональных характеристик высококремнеземных порошковых и монолитных материалов, допированных наночастицами восстановленного германия или германий-восстановленный металл», № госрегистрации 20142375, 2014–2015 гг.; ГНТП «Разработка и обоснование системы мер для снижения рисков и смягчения последствий чрезвычайных ситуаций природного и техногенного характера в Республике Беларусь» (Снижение рисков чрезвычайных ситуаций) по теме «Разработка состава и технологии изготовления огнетушащих порошков на основе отечественного минерального сырья», № госрегистрации 20061714, 2006–2008 гг. Работа соответствует направлению Государственной программы социально-экономического развития и комплексного использования природных ресурсов Припятского Полесья на 2010–2015 гг., утвержденной Указом Президента Республики Беларусь от 29 марта 2010 г. № 161.

Цель и задачи исследования

Цель исследования – разработать композиционный адсорбент на основе модифицированной бентонитовой глины для ЛАРН, снижающий пожарную опасность разливов ННП, установить влияние модификатора на физико-химические и эксплуатационные свойства получаемого НПМ.

Для достижения поставленной цели решены следующие задачи:

– исследовать методологические и теоретические аспекты применения адсорбентов для ЛАРН и определить параметры требуемых эксплуатационных свойств, предъявляемых к НПМ;

– провести анализ способов модифицирования и изготовления функционально активных адсорбентов на основе бентонитовой глины;

– разработать оптимальную рецептуру адсорбента для ЛАРН на основе бентонитовой глины и определить способ его модифицирования с целью достижения требуемых эксплуатационных свойств, экологичности и малозатратности при изготовлении адсорбента;

– определить показатели физико-химических и эксплуатационных свойств разработанного адсорбента и установить влияние модификатора на нефтеемкость адсорбента;

– разработать методику определения пожароопасности конгломерата (адсорбента и ННП) и определить влияние разработанного адсорбента на снижение пожароопасности аварийных разливов ННП при его использовании;

– провести натурные испытания разработанного адсорбента на основе бентонитовой глины и разработать рекомендации по его применению.

Объект исследования – адсорбент для ЛАРН на основе бентонитовой глины и модифицирующие добавки к ней.

Предмет исследования – физико-химические и эксплуатационные свойства адсорбента, оказывающие влияние на снижение пожароопасности аварийных разливов ННП.

Научная новизна:

– разработана оптимальная рецептура композиционного адсорбента для ЛАРН на основе бентонитовой глины, модифицированной отработанной отбельной глиной Grade F-160;

– определены физико-химические и эксплуатационные свойства разработанного композиционного адсорбента;

– установлено влияние модификатора на гидрофобные свойства и на увеличение удельной поверхности адсорбента на основе модифицированной бентонитовой глины по сравнению с исходной глиной;

– разработана методика определения температуры вспышки и воспламенения конгломератов, образованных адсорбентом и ННП.

Положения, выносимые на защиту:

1. Оптимальная рецептура композиционного адсорбента на основе бентонитовой глины для ЛАРН с массовым соотношением компонентов: модификатор (отработанная отбельная глина Grade F-160) / основа (исходная бентонитовая глина) = 1 / 8,9, позволяющая получить гидрофобный НПМ.

2. Результаты экспериментальных исследований по определению нефтеемкости, плавучести, водопоглощения, влажности, текучести, слеживаемости и насыпной плотности композиционного адсорбента на основе бентонитовой глины для ЛАРН, модифицированной отработанной отбельной глиной Grade F-160.

3. Влияние модификатора органической и неорганической природы на гидрофобные свойства и на увеличение удельной поверхности модифицированной бентонитовой глины по сравнению с исходной глиной с 56 до 144 м^2/г, что позволило повысить нефтеемкость композиционного адсорбента на основе модифицированной бентонитовой глины для ЛАРН по сравнению с исходной глиной с 1,4 до 2,1 г/г.

4. Результаты натурных и экспериментальных исследований, позволившие установить зависимости нефтеемкости разработанного композиционного адсорбента на основе модифицированной бентонитовой глины от температуры и толщины слоя ННП.

5. Методика экспериментального определения температуры вспышки и воспламенения горючих паров конгломерата (насыщенного ННП адсорбента), позволяющая по значению температур устанавливать снижение пожароопасности ННП при их адсорбции негорючим НПМ.

Личный вклад соискателя

Основные положения и выводы диссертации получены автором самостоятельно. Соискатель и научный руководитель кандидат технических наук, доцент Бобрышева С.Н. совместно определили цель и задачи исследования и провели комплекс теоретических и экспериментальных исследований. Кандидат технических наук Алексеенко А.А. и доктор химических наук Подденежный Е.Н. принимали участие в обсуждении технологических приемов модифицирования бентонитовой глины. Боднарук В.Б. и Кашлач О.Л. принимали участие в проведении экспериментальных исследований. Соавторы публикаций участвовали в обсуждении полученных результатов. В работах, выполненных в соавторстве, личный вклад соискателя составляет 20-70 %.

Апробация диссертации и информация об использовании ее результатов

Включенные в диссертационную работу результаты представлены и обсуждены на: V Международной научно-практической конференции «Обеспечение безопасности жизнедеятельности: проблемы и перспективы» (г. Минск, 2011); Международной научно-практической конференции «Инновационные технологии защиты от чрезвычайных ситуаций» (г. Минск, 2013); Всеукраинской научно-практической конференции «Научное обеспечение деятельности оперативно-спасательных подразделений (теория и практика)» (г. Харьков, 2014); Межвузовской научно-практической конференции в режиме видеоконференцсвязи «Ликвидация аварийных разливов нефти и нефтепродуктов» (п. Светлая Роща, 2014); Международной научно-практической конференции «Чрезвычайные ситуации: теория, практика, инновации» (г. Гомель, 2014); VIII Международной научно-практической конференции «Обеспечение безопасности жизнедеятельности: проблемы и перспективы» (г. Минск, 2014); Международной научно-практической конференции «Актуальные вопросы наук о Земле в концепции устойчивого развития Беларуси и сопредельных государств» (г. Гомель, 2015); X Международной научно-практической конференции «Обеспечение безопасности жизнедеятельности: проблемы и перспективы» (г. Минск, 2016); Международной научно-практической конференции «Предупреждение и ликвидация чрезвычайных ситуаций: противодействие современным вызовам и угрозам» (г. Минск, 2017).

Результаты исследований применяются в учебном процессе при изучении специальной дисциплины «Теория возникновения и прекращения горения» в качестве материала к учебному вопросу по определению температуры вспышки и воспламенения горючих жидкостей на кафедре «Ликвидация чрезвычайных ситуаций», при подготовке обучаемых по специальности «Предупреждение и ликвидация чрезвычайных ситуаций» для системы Министерства по чрезвычайным ситуациям Республики Беларусь.

За достижение значительных результатов при проведении научных исследований и прикладных разработок в области естественных и технических наук, связанных с ЛАРН с применением адсорбента на основе бентонитовой глины, в 2016 году соискатель награжден премией Гомельского облисполкома талантливым молодым ученым и специалистам (решение Гомельского областного исполнительного комитета от 25 января 2016 г. № 52).

Опубликование результатов диссертации

Основные результаты диссертации опубликованы в 28 печатных работах, в том числе: 6 статей (из них без соавторов – 1 статья), соответствующих пункту 18 Положения о присуждении ученых степеней и присвоении ученых званий в Республике Беларусь (2,42 авторских листа), 18 статей в сборниках материалов конференций, 1 тезисы доклада научных конференций, 1 уведомление о регистрации изобретения в Государственном реестре изобретений и 2 уведомления о положительном результате предварительной экспертизы по заявке на выдачу патента на изобретение.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, общей характеристики работы, 4 глав, заключения, списка использованных источников и приложений. Диссертация изложена на 139 страницах, содержит 19 таблиц, 33 рисунка, 6 приложений. Список используемых источников состоит из 158 наименований. Список публикаций автора состоит из 28 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе на основании нормативной документации и литературных источников раскрыта сущность и понятия о современных методах ЛАРН. Исходя из результатов исследования, выявлено, что физико-химический метод ЛАРН с использованием сорбентов позволяет ликвидировать разливы ННП при малой толщине пленки, когда механический и термический методы невозможны. Поэтому с учетом минимизации экологического ущерба наиболее эффективным является физико-химический метод с использованием сорбентов. Применение горючих НПМ при ЛАРН не позволяет снижать пожарную опасность таких разливов, а только усугубляет ситуацию. Следовательно, с учетом применения для ЛАРН физико-химического метода с использованием сорбентов и снижения пожарной опасности аварийных разливов ННП эффективным является применение именно негорючих НПМ. Вместе с тем в настоящее время в Республике Беларусь для ЛАРН существует ограниченное количество недорогих негорючих НПМ собственного производства.

Из существующих НПМ именно природные в наибольшей степени соответствуют экологическим требованиям. В этой связи для ЛАРН перспективно применение НПМ на основе недорогого природного минерального сырья, имеющегося на территории Республики Беларусь, – бентонитовой глины. До настоящего времени адсорбенты на основе бентонитовых глин, которые являются недорогим исходным сырьем, не находят широкого применения в качестве НПМ по причине отсутствия плавучести в нефтенасыщенном состоянии. С целью получения материалов с требуемыми свойствами на основе бентонитовой глины применяют различные способы ее модифицирования. Выявлены особенности природных адсорбентов, возможность их модифицирования и активации с помощью различных методов обработки. Суть этих процессов состоит в «расшатывании» микроструктуры адсорбента, увеличении его пористости и удельной поверхности, а также придании ему требуемых свойств, что способствует резкому увеличению адсорбционной емкости по ННП и расширению диапазона использования адсорбентов при ЛАРН.

Нами установлено, что модифицирование бентонитовой глины позволяет создавать на ее основе НПМ с требуемыми физико-химическими и эксплуатационными свойствами. Поэтому при обеспечении требуемой плавучести адсорбент на основе бентонитовой глины может быть использован для ЛАРН и с водной поверхности.

Во второй главе определены объекты исследования и методы определения физико-химических и эксплуатационных свойств разрабатываемого адсорбента на основе бентонитовой глины. В качестве модификаторов нами предложено использовать соапсток, ПМС-200, а также не применяемый ранее отход

Гомельского жирового комбината – отработанный адсорбент Grade F-160, в состав которого входят соли жирных кислот и гидрофобные примеси, содержащиеся в жирах и маслах. Разработана методика определения пожароопасности конгломерата (адсорбента и ННП), основанная на экспериментальном определении температур воспламенения (вспышки) горючих паров исходного углеводорода и горючих паров конгломерата, на поверхности которого в адсорбированном состоянии находятся жидкие НП.

В третьей главе представлены результаты выполненных экспериментальных исследований, направленных на определение физико-химических и эксплуатационных свойств адсорбента на основе бентонитовой глины. Для создания эффективного адсорбента на основе бентонитовой глины для ЛАРН наряду с увеличением адсорбционной емкости требуется также обеспечить его плавучесть. С целью обеспечения его плавучести нами произведен подбор оборудования и метода модифицирования бентонитовой глины.

На предварительных этапах исследования проведен выбор модификатора, повышающего адсорбционную емкость бентонитовой глины по нефти и придающего ей плавучесть в нефтенасыщенном состоянии. К модификатору нами выдвигались следующие требования: он должен быть экологически безопасным и недорогим и обеспечивать адсорбенту требуемые свойства. Поэтому в качестве модификаторов нами были отобраны соапсток, ПМС-200 и отработанная отбельная глина Grade F-160. Результаты исследования адсорбционной емкости по нефти НПМ на основе бентонитовой глины в зависимости от вида и количества вводимого модификатора представлены в таблице 1.

Таблица 1. – Адсорбционная емкость по нефти НПМ на основе бентонитовой глины в зависимости от вида и количества вводимого модификатора

Количество модификатора в составе адсорбента, мас. %	Адсорбционная емкость по нефти НПМ на основе бентонитовой глины в зависимости от вида и количества вводимого модификатора, г/г		
	модификатор – отработанная отбельная глина Grade F-160	модификатор – соапсток	модификатор – ПМС-200
0	1,4	1,4	1,40
3	1,7	1,7	1,75
5	1,9	1,8	1,90
10	2,1	1,7	1,85
20	1,3	1,4	1,50

Результаты исследования плавучести конгломерата (нефти и адсорбента) в зависимости от количества модификатора представлены в таблице 2.

Таблица 2. – Плавучесть конгломерата (нефти и адсорбента) в зависимости от вида и количества вводимого модификатора

Количество модификатора в составе адсорбента, мас. %	Плавучесть конгломерата (нефти и адсорбента) в зависимости от вида и количества вводимого модификатора, ч		
	модификатор – отработанная отбельная глина Grade F-160	модификатор – соапсток	модификатор – ПМС-200
0	0	0	0
3	0,5	6	8
5	6	72	84
10	72	100	120
20	100	120	140

С учетом экспериментальных результатов исследования адсорбционной емкости по нефти и плавучести нами установлено, что в качестве модификатора эффективнее использовать именно отработанную отбельную глину Grade F-160.

Оптимальное количество модификатора (отработанной отбельной глины Grade F-160) в составе адсорбента с учетом наибольшей адсорбционной емкости по нефти определено с помощью пакета программ OriginLab Corporation, предназначенного для обработки статистических и математических функций и анализа научной графики. Аппроксимация экспериментальных значений адсорбционной емкости бентонитовой глины по нефти в зависимости от количества вводимого модификатора представлена на рисунке 1.

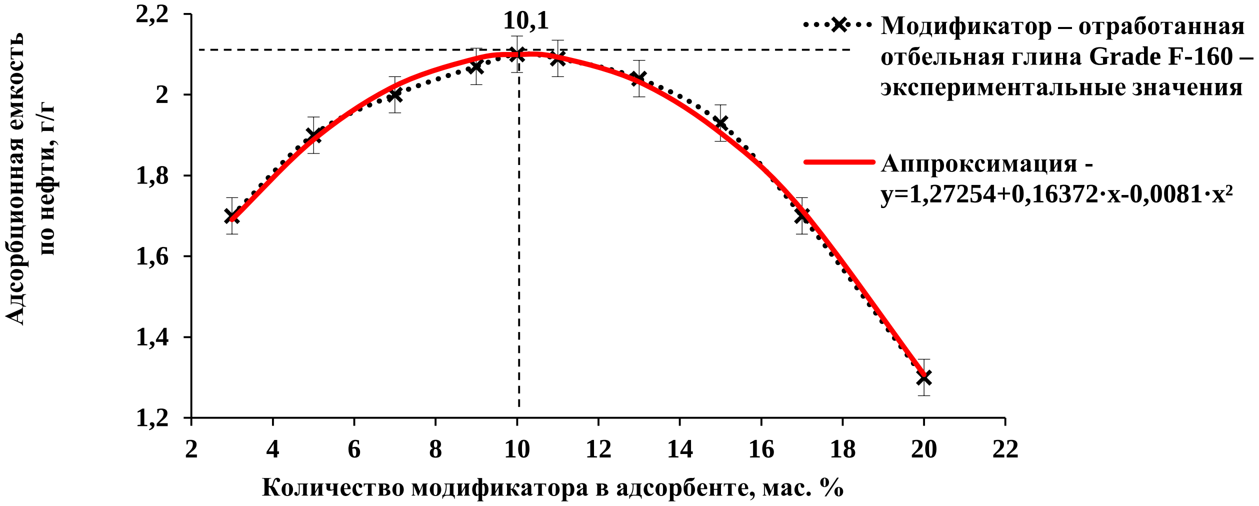


Рисунок 1. – Аппроксимация экспериментальных значений

Дальнейшие исследования с учетом наибольшей адсорбционной емкости по нефти проводили с бентонитовой глиной, модифицированной отработанной отбельной глиной в количестве 10,1 мас. % от общей массы получаемого адсорбента (массовое соотношение модификатор / основа = 1 / 8,9).

Исследование поверхности исходной и модифицированной бентонитовой глины методом адсорбции – десорбции азота позволило определить величину их удельных поверхностей. Измерение проводилось на анализаторе сорбции газов Quantachrome NOVA 2200 при подаче газообразного азота при температуре жидкого азота. Проведенные исследования позволили определить изменение характеристик бентонитовой глины при модифицировании отработанной отбельной глиной Grade F-160. Изотермы адсорбции – десорбции азота исходной и модифицированной бентонитовой глины и адсорбента Grade F-160 представлены на рисунке 2.

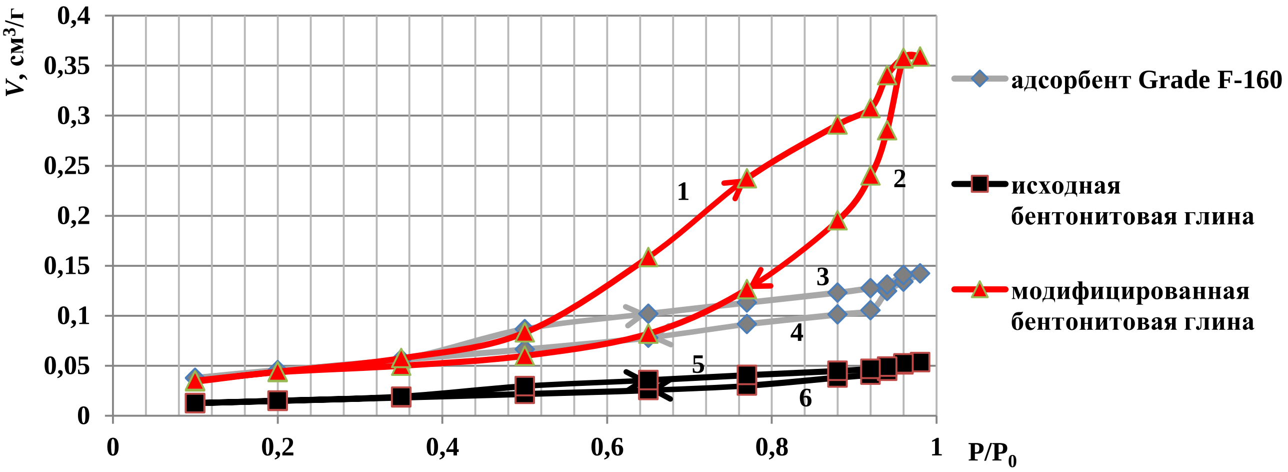


Рисунок 2. – Изотермы адсорбции (1,3,5) – десорбции (2,4,6) азота

Полученные изотермы адсорбции по классификации Брунауэра относятся ко II типу, начальные участки которых связаны с микропорами, присутствующими в мезопористых адсорбентах, и показывают, что значительное увеличение количество сорбируемого газа в области малых давлений свидетельствует о наличии микропор, заполнение которых происходит еще на стадии формирования монослоя и обычно полностью заканчивается. По результатам исследований установлено, что модифицированная бентонитовая глина по сравнению с исходной характеризуется большими значениями удельной поверхности: отмечается увеличение удельной поверхности до 144 м^2/г, в то время как удельная поверхность исходной глины составляет 56 м^2/г. Сравнивая полученные значения удельной поверхности адсорбента на основе модифицированной бентонитовой глины (удельная поверхность – 144 м^2/г) с удельной поверхностью кислотно-активированного адсорбента на основе бентонитовой глины Grade F-160 (удельная поверхность – 161 м^2/г), можно заключить, что предлагаемый нами способ модифицирования является эффективным. С помощью анализатора сорбции газов Quantachrome NOVA 4200e и стандартного программного обеспечения определено значение истинной плотности модифицированной бентонитовой глины для теоретического обоснования ее плавучести в нефтенасыщенном состоянии. Установлено, что истинная плотность модифицированной бентонитовой глины составляет 1,42 г/см^3.

Эксперименты по определению плавучести показали, что модифицированная бентонитовая глина при адсорбции нефти не тонет в воде более 72 часов, в то время как исходная глина при поглощении нефти тонет в воде (рисунок 3).

а) через 5 секунд **б) через 72 часа**

Рисунок 3. – Плавучесть исходной (а) и модифицированной (б) бентонитовой глины в нефтенасыщенном состоянии

Конгломерат, образованный модифицированной бентонитовой глиной и нефтью, легко удаляется с поверхности воды (рисунок 4).

Рисунок 4. – Поглощение слоя нефти модифицированной бентонитовой глиной

Расчет удельного веса конгломерата произведен по значению истинной плотности адсорбента на основе модифицированной бентонитовой глины с учетом адсорбционной емкости. Удельный вес конгломерата (d) рассчитывали по формуле (1):

$$d = \frac{(m_1 + m_2) \cdot g}{(V_1 + V_2)}, \qquad (1)$$

где m_1 – масса адсорбента (0,001 кг);
m_2 – масса нефти, поглощенной адсорбентом (0,0021 кг);
g – ускорение свободного падения, м/с^2;
V_1 – объем адсорбента без учета объема пор и объема между частицами порошка адсорбента, м^3;
V_2 – объем поглощенной нефти, м^3.

Объем адсорбента без учета объема пор и объема между частицами порошка адсорбента (V_1) рассчитывали по формуле (2):

$$V_1 = \frac{m_1}{\rho_и}, \qquad (2)$$

где $\rho_и$ – истинная плотность адсорбента ($\rho_и$ = 1420 кг/м^3).

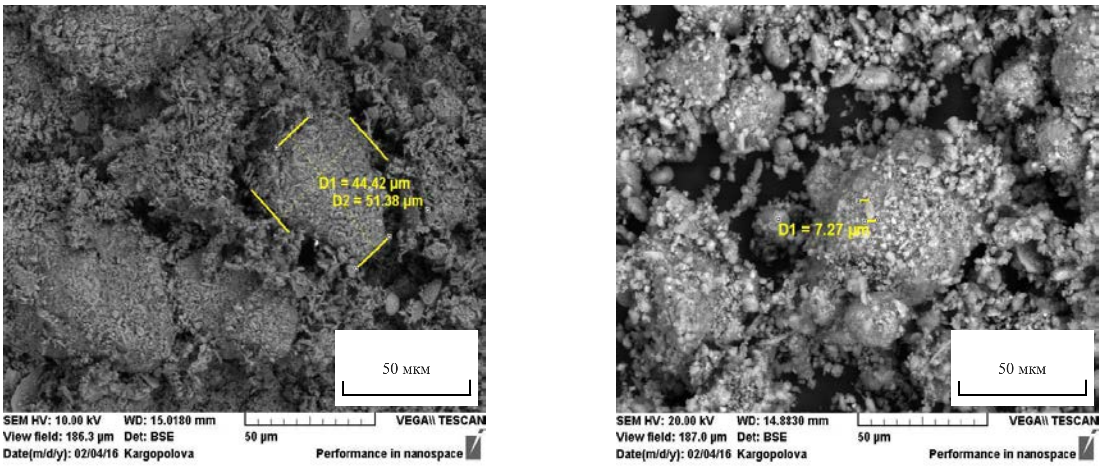
Объем поглощенной нефти (V_2) рассчитывали по формуле (3):

$$V_2 = \frac{m_2}{\rho_н}, \qquad (3)$$

где $\rho_н$ – плотность исследуемой нефти ($\rho_н$ = 864 кг/м^3).

Таким образом, рассчитанное по формуле (1) значение удельного веса конгломерата, образованного адсорбентом и нефтью, составляет 9694 Н/м^3. Это объясняет плавучесть образованного конгломерата в воде, так как значение его удельного веса меньше значения удельного веса воды (9810 Н/м^3).

Для исследования состояния поверхности бентонитовой глины до и после модифицирования и обоснования придаваемых ей гидрофобных свойств нами использовался метод растровой электронной микроскопии (далее – РЭМ) с применением микроскопа VEGA II марки Tescan. Полученные микрофотографии образцов исходной и модифицированной бентонитовой глины представлены на рисунке 5.



а) **б)**

Рисунок 5. – Микрофотографии образцов исходной бентонитовой глины до размола (а) и модифицированной бентонитовой глины после размола (б) в планетарной мельнице

Исследования методом РЭМ показали, что на поверхности модифицированной бентонитовой глины сформированы частицы модификатора размером до 8 мкм, которые имеют практически правильную сферообразную форму. Полученные материалы с гидрофобными частицами модификатора на их поверхности дают возможность создавать новые композиционные адсорбенты для ЛАРН. Введение добавок модификатора обеспечивает гидрофобизацию поверхности бентонитовой глины и придает адсорбенту на ее основе такие свойства, как гидрофобность, предотвращение слеживаемости, текучесть и плавучесть.

Гидрофобизация бентонитовой глины также позволяет регулировать водопоглощение и влажность адсорбента, получаемого на ее основе, и, кроме того, для всех адсорбентов характерно увеличение нефтеемкости при уменьшении влажности и водопоглощения. Уменьшение влажности и водопоглощения бентонитовой глины после модифицирования отработанной отбельной глиной Grade F-160 также повышает ее сродство к углеводородам и обеспечивает ей избирательную адсорбцию по отношению к ННП.

Экспериментальные зависимости водопоглощения и влажности в исследуемой бентонитовой глине от количества вводимого модификатора представлены на рисунке 6.

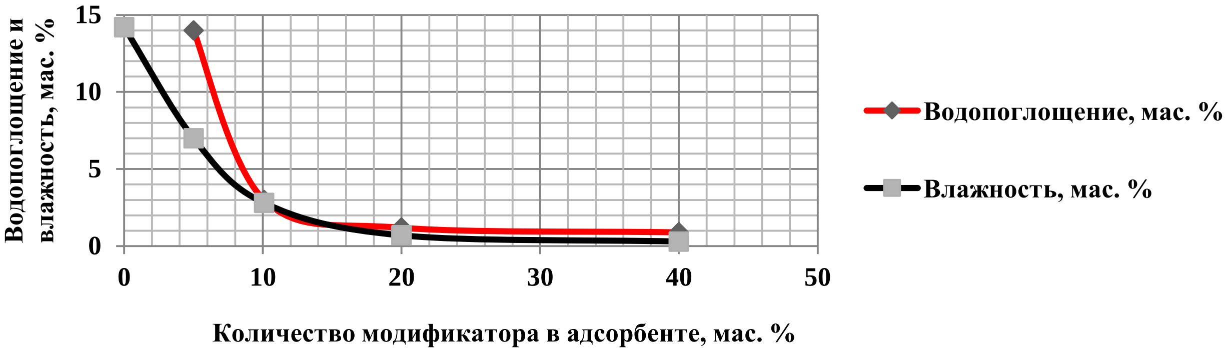


Рисунок 6. – Зависимости водопоглощения и влажности адсорбента от количества вводимого модификатора

Для подачи адсорбента на основе бентонитовой глины при ЛАРН нами предлагается использовать существующие устройства для распыления порошков. При этом порошок адсорбента должен обладать хорошей текучестью и не слеживаться при хранении. Результаты исследований текучести и склонности к слеживанию приведены в таблице 3.

Таблица 3. – Сравнительная оценка текучести и склонности к слеживанию исходной и модифицированной бентонитовой глины

Показатель	Глина исходная	Глина модифицированная
Текучесть, кг/с	0,17	0,32
Склонность к слеживанию, %	2,50	1,70

Проведенные исследования текучести свидетельствуют о положительном влиянии модификатора – отработанной отбельной глины Grade F-160 на улучшение текучести и на уменьшение слеживаемости порошкообразного адсорбента на основе модифицированной бентонитовой глины, что позволяет уменьшить склонность порошка адсорбента к агломерации частиц при его хранении.

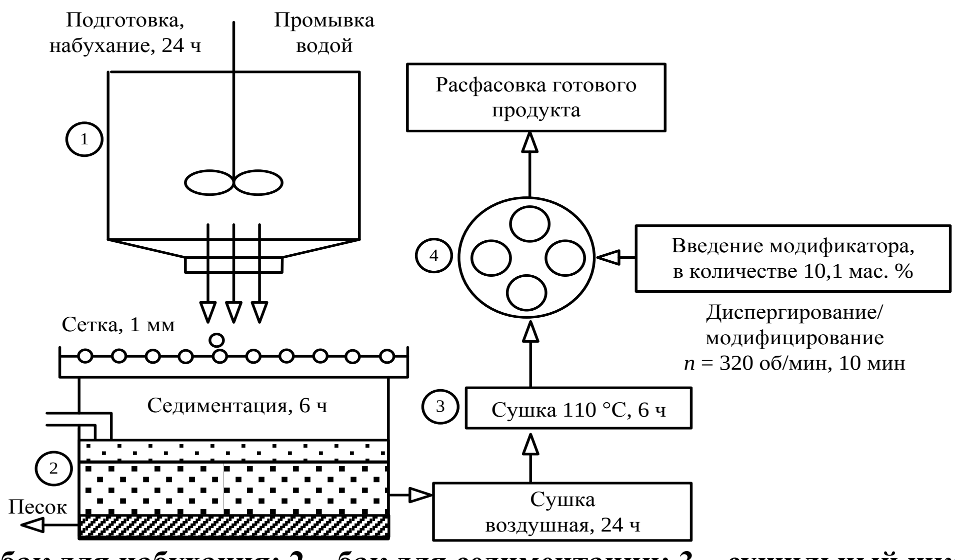
Плавучесть порошкообразного адсорбента также зависит от насыпной плотности, которая оказывает значительное влияние на эффективность сбора НП с поверхности воды. Результаты исследований насыпной плотности неуплотненного и уплотненного порошка исходной, а также модифицированной бентонитовой глины представлены в таблице 4.

Таблица 4. – Насыпная плотность неуплотненного и уплотненного порошка исходной и модифицированной бентонитовой глины и адсорбента Grade F-160

Образцы	Насыпная плотность, г/см^3	
	неуплотненного порошка, ρ_1	уплотненного порошка, ρ_2
Глина исходная	0,98	1,22
Grade F-160	0,51	0,87
Глина модифицированная	0,92	1,14

Уменьшение насыпной плотности порошка модифицированной бентонитовой глины в неуплотненном состоянии до 0,92 г/см^3 также положительно влияет на плавучесть в ненасыщенном состоянии.

С учетом проведенных исследований нами предлагается следующий технологический прием модифицирования бентонитовой глины: гидрофобизация глины с применение планетарной мельницы путем добавки модификатора в размольные стаканы. Схема разработанного нами технологического процесса изготовления опытной партии адсорбента (далее – «ОПА-2,1») представлена на рисунке 7.



1 – бак для набухания; 2 – бак для седиментации; 3 – сушильный шкаф; 4 – мельница планетарная

Рисунок 7. – Технологическая схема изготовления опытной партии адсорбента на основе бентонитовой глины

С целью применения бентонитовой глины в качестве основы адсорбента для ЛАРН впервые вместо активации кислотами предложено применять механодеструкцию в присутствии модификатора – отработанной отбельной глины Grade F-160. Такое решение позволяет совместить стадии модифицирования и измельчения бентонитовой глины и в отличие от существующих методов гидрофобизации является более простым и менее энергозатратным.

Новым в предлагаемой технологии изготовления адсорбента на основе бентонитовой глины является:

– предварительная сушка при температуре 110 °С в течение 6 ч до постоянной массы, предотвращающая слеживаемость глины при модифицировании;

– использование механодеструкции вместо «мокрого» способа модифицирования;

– совмещение стадий модифицирования и механодеструкции;

– применение в качестве модификатора отработанной отбельной глины Grade F-160.

В результате предлагаемая технология изготовления адсорбента является более простой и малозатратной по сравнению с «мокрой» технологией, что в свою очередь снижает конечную стоимость получаемого адсорбента.

При ЛАРН необходимо всегда учитывать возникающую пожарную опасность. Ведь ННП представляют собой легковоспламеняющиеся либо горючие жидкости, пары которых с воздухом образуют взрывоопасные смеси. Поэтому при ЛАРН необходимо не допустить образования концентрации воспламенения горючих паров над поверхностью разлива. Особую опасность с точки зрения пожарной безопасности для ННП представляет такой показатель, как температура воспламенения. При достижении данной температуры над поверхностью ННП выделяются их горючие пары с такой скоростью, что при наличии источника зажигания происходит воспламенение с дальнейшим устойчивым горением.

Для исследования температуры воспламенения конгломератов необходимо было определиться с методом проведения испытаний. Конгломерат представляют собой двухфазное образование, состоящее из твердого адсорбента и жидкого углеводорода (т.е. жидкая фаза на поверхности твердой). Существующие методы исследования температуры воспламенения для жидких и твердых веществ отличаются условиями проведения испытаний и не распространяются на двухфазные материалы. При этом важно было определить температуру воспламенения горючих паров конгломерата, агрегатное состояние которого не является жидким, с теми же условиями проведения испытаний как для исходной горючей жидкости, с которой образован конгломерат. Для определения температуры воспламенения конгломерата использовалась методика, разработанная совместно с научно-практическим центром учреждения

«Гомельское областное управление МЧС». Принципиальная схема установки описана в методе экспериментального определения температуры воспламенения жидкостей (ГОСТ 12.1.044-89). Отличием методики является фазовое состояние исследуемого образца и то, что испытания на определение температуры вспышки (воспламенения) проводят после дополнительного этапа, связанного с нанесением негорючего адсорбента на поверхность находящихся в тигле углеводородов. Результаты исследований температуры воспламенения конгломератов (максимально насыщенного ННП адсорбента) приведены в таблице 5.

Таблица 5. – Результаты исследований температуры воспламенения

Вид конгломерата / (адсорбционная емкость адсорбента «ОПА-2,1» при максимальном насыщении, г/г)	Температура воспламенения паров исходного углеводорода, °С	Температура воспламенения паров конгломерата, °С
Конгломерат адсорбента «ОПА-2,1» и бензина АИ-95 / (1,7 г/г)	−27	84,6
Конгломерат адсорбента «ОПА-2,1» и дизельного топлива (летнего) / (1,78 г/г)	62	103,6
Конгломерат адсорбента «ОПА-2,1» и нефти (месторождений Беларуси) / (2,1 г/г)	27	185,6

Проведенные исследования по определению температур воспламенения показали, что температура воспламенения конгломерата исследуемой нефти (месторождений Беларуси) и адсорбента типа «ОПА-2,1» составляет 185,6 °С, конгломерата бензина АИ-95 и адсорбента типа «ОПА-2,1» – 84,6 °С, конгломерата дизельного топлива (летнего) и адсорбента типа «ОПА-2,1» – 103,6 °С. В то время как температуры воспламенения исследуемой нефти (месторождений Беларуси) –27 °С, бензина АИ-95 – −27 °С, дизельного топлива (летнего) – 62 °С. Полученные результаты показывают, что применение негорючего адсорбента на основе бентонитовой глины при аварийных разливах ННП позволяет не только ликвидировать сам разлив, но и снизить возникающую пожароопасность: применение адсорбента приводит к снижению концентрации горючих паров над поверхностью разлива при фиксированной температуре и тем самым необходимая концентрация воспламенения горючих паров конгломерата, образующегося при адсорбции ННП, достигается при более высоких температурах, что приводит к повышению температуры воспламенения и снижению пожарной опасности. Тем самым при снижении пожарной опасности аварийных разливов ННП создаются условия для успешной ЛАРН.

Четвертая глава посвящена разработке рекомендаций по применению адсорбента «ОПА-2,1» для ЛАРН. Известно, что наибольшую сложность представляют аварийные разливы ННП с малой толщиной слоя углеводородов. На основании проведенных нами натурных испытаний установлено, что расход адсорбента для сбора нефти в количестве 0,5 л с поверхности воды при толщине слоя не более 260 мкм (диаметр пятна 1,57 м) составил 1/1 по массе (рисунок 8).

а) б)

Рисунок 8. – Фотографии натурных испытаний через 20 мин (а) и через 25–40 мин (б) после начала испытаний

При этом необходимо учитывать влияние температуры и толщины слоя ННП на нефтеемкость разработанного композиционного адсорбента на основе бентонитовой глины: максимальное нефтенасыщение адсорбента «ОПА-2,1» нефтью (месторождений Беларуси) происходит при температуре 25 °С, толщине ее слоя ≥ 5 мм и составляет 2,1 г/г, дизельным топливом (летним) – при температуре 25 °С, толщине слоя ≥ 5 мм и составляет 1,78 г/г, бензином АИ-95 – при температуре 25 °С, толщине слоя ≥ 6 мм и составляет 1,7 г/г. Экспериментальные зависимости адсорбционной емкости адсорбента «ОПА-2,1» от температуры и толщины слоя углеводородов представлены на рисунках 9–11.

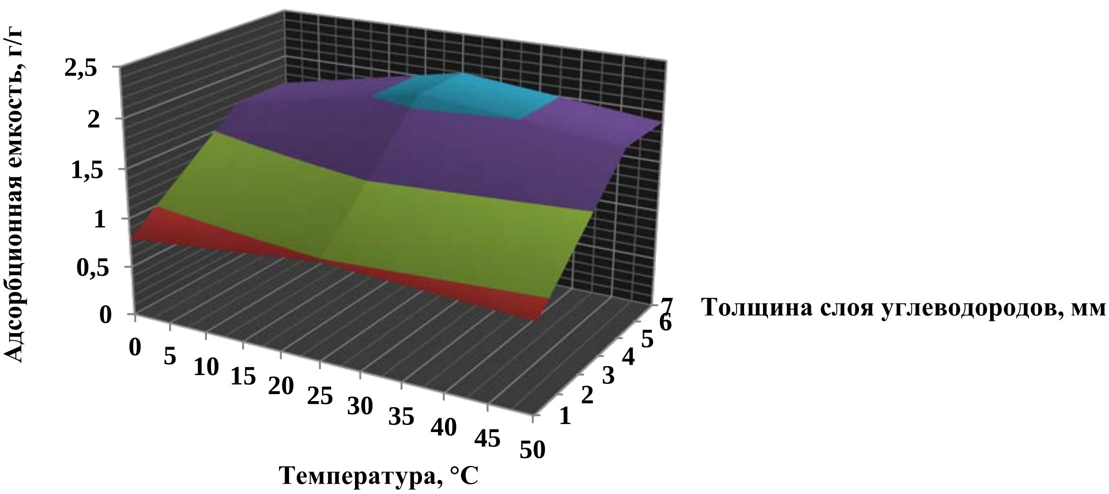


Рисунок 9. – Зависимость адсорбционной емкости адсорбента «ОПА-2,1» по нефти (месторождений Беларуси) от температуры и толщины слоя

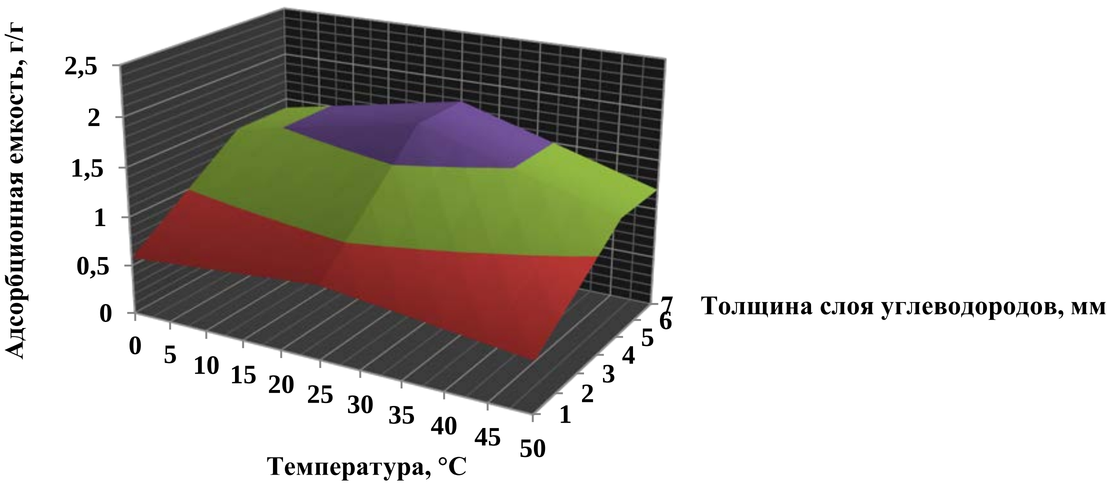


Рисунок 10. – Зависимость адсорбционной емкости адсорбента «ОПА-2,1» по дизельному топливу (летнему) от температуры и толщины слоя

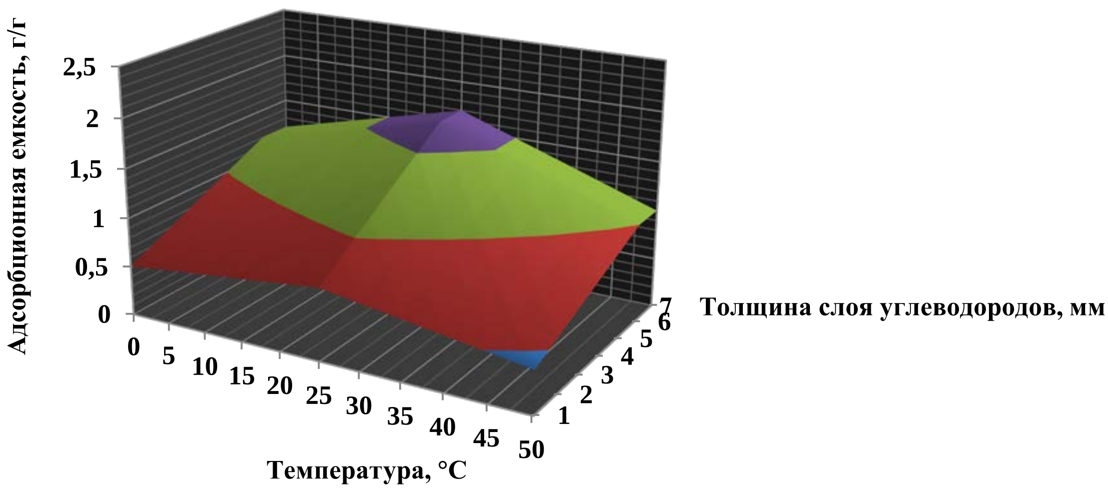


Рисунок 11. – Зависимость адсорбционной емкости адсорбента «ОПА-2,1» по бензину АИ-95 от температуры и толщины слоя

Качество современных адсорбентов также определяется возможностью десорбции ННП и его регенерации или утилизации. В случае утилизации они должны максимально освобождаться от ННП. Для регенерации и утилизации слоисто-силикатных НПМ применяется термическая десорбция или обжиг-захоронение. Степень регенерации определяли как отношение массы исходного адсорбента к его массе после регенерации.

Исследования показывают, что степень регенерации адсорбента «ОПА-2,1» при 500 °С составляет: после десорбции нефти – 87 %, после десорбции дизельного топлива – 96 %, после десорбции бензина АИ-95 – 98 %. Зависимости степени регенерации адсорбента «ОПА-2,1» от температуры при термической десорбции представлены на рисунке 12.

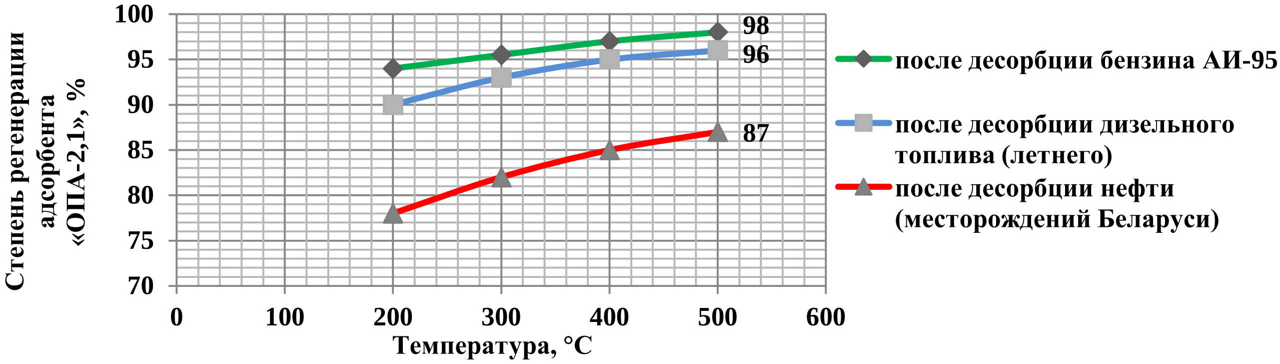


Рисунок 12. – Степень регенерации адсорбента «ОПА-2,1»

Для сравнительной оценки экономической эффективности применения адсорбента «ОПА-2,1» нами использовался метод сравнения интегральных показателей качества. В качестве показателей сопоставимости выбраны поглощающая способность НПМ единицей массы и объема с учетом цены.

Расчетные значения относительного показателя качества ($К_о$) экономической эффективности применения адсорбента «ОПА-2,1», представленные в таблице 6, определяли по формуле (4):

$$К_о = \frac{\sum_{i=1}^{n}(a_i \cdot b_{ia})}{\sum_{i=1}^{n}(a_i \cdot b_{iн})}, \qquad (4)$$

где n – число параметров;

a_i – весовой коэффициент важности i-го параметра ($a_1 = a_2$), %;

b_{ia}, $b_{iн}$ – значения данного параметра соответственно НПМ-аналога и адсорбента «ОПА-2,1» с учетом цены, $b_i = B_i / C_i$ (см. таблицу 6).

Таблица 6. – Оценка экономической эффективности применения адсорбента «ОПА-2,1»

Наименование НПМ (страна производитель)	Нефтеёмкость (B_1), г/г	Нефтеёмкость (B_2), г/см^3	Цена 1 г НПМ (C_1), у.е.	Цена 1 см^3 НПМ (C_2), у.е.	Значение интегрального показателя качества	Значение относительного показателя качества ($К_о$)
Экограннефтеторф (Беларусь)	3,0–5,0	0,4800–0,8000	0,00100	0,000160	5000	0,36
Пенопурм (Беларусь)	35,0–50,0	0,3500–0,5000	0,01700	0,000170	2940	0,21
Миксойл (Россия)	4,0–5,0	1,6000–2,0000	0,00150	0,000600	3333	0,23
Ливсор-С (Беларусь)	30,0–55,0	0,2600–0,4785	0,02000	0,000174	2750	0,20
ОПА-2,1 (Беларусь)	1,7–2,1	1,5600–1,9320	0,00015	0,000138	14000	1,00

Примечание – Таблица составлена по данным прейскурантов на НПМ.

Предлагаемый метод сравнения интегральных показателей качества позволяет оценивать эффективность НПМ не только с учетом их поглощающей способности, но и цены. Анализ данных таблицы 6 показывает, что применение адсорбента «ОПА-2,1» для ЛАРН является экономически выгодным по сравнению с применением НПМ-аналогов с большей поглощающей способностью единицей массы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные результаты диссертации

1. Разработана оптимальная рецептура композиционного адсорбента для ЛАРН на основе бентонитовой глины, модифицированной отработанной отбельной глиной Grade F-160, с массовым соотношением компонентов: модификатор (отработанная отбельная глина Grade F-160) / основа (исходная бентонитовая глина) = 1 / 8,9, что позволило получить гидрофобный НПМ на основе бентонитовой глины. Направленное модифицирование бентонитовой глины вместе с увеличением удельной поверхности обеспечивает порошку адсорбента требуемые эксплуатационные и физико-химические свойства [5, 6, 24].

2. Установлено влияние модификатора органической и неорганической природы на гидрофобные свойства и на увеличение удельной поверхности модифицированной бентонитовой глины по сравнению с исходной с 56 до 144 м^2/г, что позволило повысить нефтеемкость композиционного адсорбента на основе модифицированной бентонитовой глины для ЛАРН по сравнению с исходной глиной с 1,4 до 2,1 г/г [2, 4, 6, 23].

3. Определены показатели физико-химических и эксплуатационных свойств адсорбента:

– плотность адсорбента «ОПА-2,1» после модифицирования в неуплотненном состоянии составляет 0,92 г/см^3, а исходной бентонитовой глины 0,98 г/см^3, что оказывает положительное влияние на его плавучесть в нефтенасыщенном состоянии (не тонет в воде более 72 ч) [1, 6];

– влажность разработанного композиционного адсорбента «ОПА-2,1» составляет не более 2,8 мас. %, а водопоглощение – не более 3 мас. %, в то время как немодифицированная бентонитовая глина – гидрофильная. Гидрофобные свойства адсорбента «ОПА-2,1» позволяют применять его для ликвидации аварийных разливов более легких НП с поверхности воды, таких как бензин АИ-95 и дизельное топливо [1, 3, 22];

– текучесть и слеживаемость адсорбента «ОПА-2,1» составляет 0,32 кг/с и 1,7 % соответственно, в то время как для исходной бентонитовой глины эти параметры составляют 0,17 кг/с и 2,5 % соответственно. Улучшение текучести и уменьшение слеживаемости позволяют уменьшить склонность порошка адсорбента к агломерации частиц при его хранении [5, 17].

4. Разработана методика экспериментального определения температуры воспламенения конгломерата (адсорбента и ННП) для исследования его пожароопасности, которая позволяет определять температуру вспышки и воспламенения конгломератов ННП и адсорбента. Применение разработанной методики позволило определить температуры воспламенения конгломератов углеводородов и адсорбента «ОПА-2,1»: температура воспламенения конгломерата нефти (месторождений Беларуси) и адсорбента «ОПА-2,1» составляет 185,6 °С, конгломерата бензина АИ-95 и адсорбента «ОПА-2,1» – 84,6 °С, конгломерата дизельного топлива (летнего) и адсорбента «ОПА-2,1» – 103,6 °С [5, 21].

5. Применение разработанной методики позволило установить, что при ЛАРН адсорбент на основе бентонитовой глины позволяет уменьшить пожароопасность аварийного разлива за счет повышения температуры воспламенения горючих паров конгломерата, образующегося при адсорбции ННП адсорбентом «ОПА-2,1», по сравнению с температурой воспламенения паров исходных углеводородов [5, 20].

Рекомендации по практическому использованию результатов

1. Изготовление опытной партии адсорбента «ОПА-2,1» осуществлено в НИЛ «Техническая керамика и наноматериалы» ГГТУ им. П.О. Сухого. Образцы модифицировались в планетарной мельнице «Пульверизетте-5» в течение 10 мин, масса всех образцов за один цикл изготовления адсорбента составляла 0,8 кг. 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. На установке «Пульверизетте-5» для измельчения, перемешивания, гомогенизации, коллоидного измельчения изготовлена опытная партия адсорбента «ОПА-2,1» из бентонитовой глины, модифицированной отработанной отбельной глиной Grade F-160, в количестве 50 кг для определения его эффективности при ЛАРН. Схема изготовления может быть использована для технологического процесса при организации производства адсорбента.

2. Экспериментально установлено и подтверждено в реальных условиях, что емкость по углеводородам разработанного адсорбента «ОПА-2,1» зависит не только от температуры, но и толщины их слоя. Максимальное нефтенасыщение адсорбента «ОПА-2,1» нефтью (месторождений Беларуси) происходит при температуре 25 °С, толщине ее слоя $\geq$ 5 мм и составляет 2,1 г/г, дизельным топливом – при температуре 25 °С, толщине слоя $\geq$ 5 мм и составляет 1,78 г/г, бензином АИ-95 – при температуре 25 °С, толщине слоя $\geq$ 6 мм и составляет

1,7 г/г. Данные могут быть использованы при расчете требуемого количества адсорбента для ЛАРН.

3. Натурные испытания показали эффективность применения адсорбента типа «ОПА-2,1» при ликвидации разлива нефти с водной поверхности при толщине ее слоя не более 260 мкм, при этом расход адсорбента к нефти составляет 1/1 по массе. Поэтому с учетом экспериментальных исследований для сбора нефти с толщиной слоя менее 1 мм требуемую массу адсорбента следует принимать равной массе нефти.

4. Результаты апробации адсорбента «ОПА-2,1» подразделением ПАСЧ-3 на объектах ОАО «БМЗ – управляющая компания холдинга «БМК» Жлобинского РОЧС и ПАСП-16 Гомельского РОЧС на базе Унитарного производственного предприятия наливной пункт «Запад-Транснефтепродукт» в реальных условиях позволили рекомендовать указанный адсорбент к использованию для ЛАРН (акты о применении адсорбента «ОПА-2,1» от 21.12.2015 г. и от 12.08.2015 г.).

5. Оценка экономической эффективности применения разработанного адсорбента методом сравнения интегрального показателя качества НПМ в зависимости от максимальной нефтеемкости по качественным показателям поглощающей способности единицей массы и объема с учетом их цены по сравнению с применением НПМ-аналогов (с большей поглощающей способностью единицей массы) показала экономическую эффективность его применения и позволила рекомендовать его к применению для ЛАРН.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ

Статьи в научных журналах

1. Бобрышева, С. Н. Природные минералы в качестве адсорбентов нефти и нефтепродуктов / С. Н. Бобрышева, В. Б. Боднарук, А. С. Дмитриченко, М. М. Журов // Чрезв. ситуац. : образован. и наука. – 2010. – № 2 (5). – С. 24–38.

2. Бобрышева, С. Н. Новые результаты разработки отечественных адсорбентов для нефти и нефтепродуктов / С. Н. Бобрышева, М. М. Журов, Л. О. Кашлач // Чрезв. ситуац. : образован. и наука. – 2012. – № 2 (7). – С. 28–33.

3. Бобрышева, С. Н. Ликвидация разливов нефти, нефтепродуктов и ее водных эмульсий с применением бентонитовых глин в качестве адсорбента / С. Н. Бобрышева, М. М. Журов // Пожар. безопасность: теория и практика. – 2013. – № 15. – С. 32–36.

4. 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 // Чрезв. ситуац. : образован. и наука. – 2015. – № 1 (10). – С. 120–128.

5. Бобрышева, С. Н. Снижение пожароопасности аварийных разливов нефти

и нефтепродуктов с применением адсорбентов на основе минеральных ископаемых / С. Н. Бобрышева, М. М. Журов // Вестн. Командно – инженерного ин-т. МЧС Респ. Беларусь. – 2016. – № 1 (23). – С. 91–98.

6. Журов, М. М. Технология получения и исследование свойств микродисперсного гидрофобного адсорбента на основе бентонитовой глины для ликвидации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов / М. М. Журов // Вестн. Ун-т гражд. защиты. МЧС Респ. Беларусь. – 2017. – Т. 1, № 2. – С. 203–214.

Материалы и тезисы докладов конференций

7. Бобрышева, С. Н. Возможность использования бентонитовой глины в качестве адсорбентов для нефтепродуктов / С. Н. Бобрышева, М. М. Журов // Проблемы и перспективы развития обеспечения безопасности жизнедеятельности : материалы Междунар. науч.-практ. конф., Львов, 23 марта 2009 г. / Львовск. гос. ун-т без-ти жизнедеят. ; редкол.: В. В. Ковалишин (гл. ред.) [и др.]. – М. : ЛГУ БЖД, 2009. – С. 114–115.

8. Журов, М. М. Модифицированные глинистые минералы в качестве адсорбентов нефти и нефтепродуктов / С. Н. Бобрышева, М. М. Журов // Теория и практика ликвидации чрезвычайных ситуаций : материалы Междунар. науч.-практ. конф., Черкассы, 2–3 дек. 2010 г. / Акад. пож. без-ти им. Героев Чернобыля ; редкол.: И. В. Бурляй, О. М. Мирошник. – Черкассы, 2010. – С. 12–15.

9. Журов, М. М. Природные минералы в качестве адсорбентов для нефти и нефтепродуктов / М. М. Журов, С. Н. Бобрышева // Обеспечение безопасности жизнедеятельности: проблемы и перспективы : материалы V Междунар. науч.-практ. конф., Минск, 25–27 мая 2011 г. / Командн.-инженерн. ин-т МЧС Респ. Беларусь. – Минск, 2011. – Ч. 1. – С. 114–116.

10. Бобрышева, С. Н. Сорбционные материалы для ликвидации последствий аварийных разливов нефти и нефтепродуктов / С. Н. Бобрышева, М. М. Журов, И. М. Вертячих, В. В. Жукалов // Инновационные технологии защиты от чрезвычайных ситуаций : междунар. науч.-практ. конф., Минск, 26–27 апр. 2013 г. : тез. докл. / Командн.-инженерн. ин-т МЧС Респ. Беларусь. – Минск, 2013. – С. 105.

11. Журов, М. М. Применение бентонитовых глин для ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов в качестве адсорбента, а также добавки в способ очистки флотацией / М. М. Журов // Чрезвычайные ситуации: безопасность и защита : материалы III Междунар. науч.-практ. конф., 4–5 окт. 2013 г. / Акад. пож. без-тиим. Героев Чернобыля ; редкол.: В. М. Андриенко [и др.]. – Черкассы, 2013. – С. 175–177.

12. Бобрышева, С. Н. Очистка промышленных технологических и сточных вод от нефти и нефтепродуктов флотационным методом с применением

модифицированных глин бентонитового класса / С. Н. Бобрышева, М. М. Журов // Пожарная безопасность: проблемы и перспективы : сб. ст. по материалам IV Всерос. междунар. науч.-практ. конф., 9–10 окт. 2013 г. / ФГБОУ ВПО Воронежский ин-т ГПС МЧС России. – Воронеж, 2013. – С. 267–270.

13. Журов, М. М. Очистка водных сред от загрязнений нефтью и ее эмульсий с применением модифицированных глин бентонитового класса как в качестве добавки при очистке флотацией, так и в качестве добавки в сорбционный материал / М. М. Журов // Актуальные проблемы пожарной безопасности, предупреждение и ликвидация чрезвычайных ситуаций : материалы IV Междунар. науч.-практ. конф., 17 окт. 2013 г. / КТИ МЧС РК ; редкол.: С. Д. Шарипханов (гл. ред.) [и др.]. – Кокшетау, 2013. – С. 202–204.

14. Журов, М. М. Метод определения удельной поверхности адсорбента на основе бентонитовой глины для математического расчета величины адсорбции при разливах нефти / М. М. Журов // Теория и практика тушения и ликвидации чрезвычайных ситуаций : материалы V Междунар. науч.-практ. конф., 6–7 дек. 2013 г. / Акад. пож. без-тиим. Героев Чернобыля ; ред.: Н. И. Минич. – Черкассы, 2013. – С. 197–198.

15. Бобрышева, С. Н. Обеспечение некоторых эксплуатационных свойств адсорбентов для нефти и нефтепродуктов / С. Н. Бобрышева, М. М. Журов, К. В. Шингирей // Пожарная безопасность: проблемы и перспективы : сб. ст. по материалам II Всерос. междунар. науч.-практ. конф., 19 дек. 2013 г. / ФГБОУ ВПО Воронежски ин-т ГПС МЧС России. – Воронеж, 2013. – Ч. 1. – С. 254–257.

16. Бобрышева, С. Н. Дисперсные системы при разработке средств предупреждения и ликвидации чрезвычайных ситуаций / С. Н. Бобрышева, М. М. Журов, К. В. Шингирей // Пожаротушение: проблемы, технологии, инновации : материалы третьей междунар. науч.-практ. конф., Москва, 20–21 марта 2014 г. – М. : Акад. ГПС МЧС России, 2014. – Ч. 1. – С. 13–15.

17. Бобрышева, С. Н. Обеспечение эксплуатационных свойств адсорбентов на основе минеральных ископаемых Беларуси / С. Н. Бобрышева, М. М. Журов, К. В. Шингирей // Чрезвычайные ситуации: теория, практика, инновации : материалы междунар. науч.-практ. конф., Гомель, 22–23 марта 2014 г. / М-во по чрезвычайн. ситуациям Респ. Беларусь, Гомел. инженер. ин-т Респ. Беларусь ; редкол.: И. И. Суторьма (науч. ред.) [и др.]. – Гомель, 2014. – С. 153–155.

18. Шингирей, К. В. Роль дисперсности при разработке средств предупреждения и ликвидации чрезвычайных ситуаций / К. В. Шингирей, М. М. Журов // Обеспечение безопасности жизнедеятельности: проблемы и перспективы : материалы VIII Междунар. науч.-практ. конф., Минск, 3–4 апр. 2014 г. / Командн.-инженер. ин-т МЧС Респ. Беларусь.– Минск, 2014. – Ч. 1. – С. 115–116.

19. Бобрышева, С. Н. Применение минеральных ископаемых Республики

Беларусь в качестве адсорбентов для ликвидации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов / С. Н. Бобрышева, М. М. Журов, К. В. Шингирей // Актуальные вопросы наук о земле в концепции устойчивого развития Беларуси : материалы межвуз. науч.-практ. конф., Гомель, 17 апр. 2014 г. / ГГУ им. Ф. Скорины. – Гомель, 2014. – С. 24–27.

20. Журов, М. М. Уменьшение пожарной опасности аварийных разливов нефтепродуктов применением адсорбентов на основе природных ископаемых Республики Беларусь / М. М. Журов // Пожарная безопасность: проблемы и перспективы : сб. ст. по материалам V Междунар. науч.-практ. конф., 18–19 сент. 2014 г. / ФГБОУ ВПО Воронежский ин-т ГПС МЧС России ; редкол.: Ю. Н. Зенин [и др.]. – Воронеж, 2014. – Ч. 1. – С. 254–257.

21. Бобрышева, С. Н. Применение неорганических природных адсорбентов для уменьшения пожарной опасности аварийных разливов нефти и нефтепродуктов / С. Н. Бобрышева, М. М. Журов // Ликвидация аварийных разливов нефти и нефтепродуктов : материалы межвуз. науч.-практ. конф., п. Светлая Роща, 25 сент. 2014 г. / ГУО «ИППК» МЧС Респ. Беларусь. – Минск, 2014. – С. 9–12.

22. Журов, М. М. Модифицирование адсорбентов на основе бентонитов для ликвидации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов / М. М. Журов, В. О. Чайковская // Актуальные вопросы наук о земле в концепции устойчивого развития Беларуси и сопредельных государств : материалы междунар. науч.-практ. конф., Гомель, 25 марта 2015 г. / ГГУ им. Ф. Скорины ; редкол.: Е. Ю. Трацевская [и др.]. – Гомель, 2015. – С. 43–46.

23. Журов, М. М. Исследование удельной поверхности адсорбента на основе бентонитовой глины для ликвидации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов / М. М. Журов // Проблемы и перспективы обеспечения гражданской защиты : материалы Междунар. науч.-практ. конф., Харьков, 29–30 марта 2017 г. / НУГЗ Украины. – Харьков, 2017. – С. 367.

24. Журов, М. М. Композиционный адсорбент на основе модифицированной бентонитовой глины для ликвидации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов / М. М. Журов // Предупреждение и ликвидация чрезвычайных ситуаций: противодействие современным вызовам и угрозам : науч. ст. Междунар. науч.-практ. конф., Минск, 11 апр. 2017 г. / Ун-т гражд. защиты. МЧС Респ. Беларусь. – Минск, 2017. – С. 232–236.

25. Жукалов, В. И. Исследование сорбционной емкости разработанного комбинированного сорбента нефти и нефтепродуктов / В. И. Жукалов, М. М. Журов // Предупреждение и ликвидация чрезвычайных ситуаций: противодействие современным вызовам и угрозам : научн. ст. Междунар. науч.-практ. конф., Минск, 11 апр. 2017 г. / Ун-т гражд. защиты. МЧС Респ. Беларусь. – Минск, 2017. – С. 112–114.

Патенты и заявки на изобретения

26. Комбинированный сорбент для сбора и локализации водной эмульсии нефти и нефтепродуктов : уведомление о регистрации изобретения в Государственном реестре изобретений под № 21088, произведенной на основании решения о выдаче патента по заявке № а 20130571 / И. М. Вертячих, И. И. Суторьма, С. Н. Бобрышева, В. В. Жукалов, М. М. Журов. – заявитель Гомел. инженер. ин-т Респ. Беларусь ; заявл. 02.05.13.

27. Способ очистки промышленных технологических и сточных вод от нефти и нефтепродуктов : уведомление о положительном результате предварительной экспертизы по заявке № а 20150256 на выдачу патента на изобретение / С. Н. Бобрышева, М. М. Журов. – заявитель Гомел. инженер. ин-т МЧС Респ. Беларусь ; заявл. 15.05.15.

28. Способ получения гидрофобного плавающего адсорбента на основе бентонитовых глин : уведомление о положительном результате предварительной экспертизы по заявке № а 20150499 на выдачу патента на изобретение / М. М. Журов, С. Н. Бобрышева. – заявитель Гомел. инженер. ин-т Респ. Беларусь ; заявл. 20.10.15.

РЕЗЮМЕ

Журов Марк Михайлович

Композиционный адсорбент на основе модифицированной бентонитовой глины для ликвидации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов

Ключевые слова: ликвидация, аварийные разливы нефтепродуктов, негорючие адсорбенты, температура воспламенения, снижение пожароопасности, плавучесть, гидрофобность, методика.

Цель работы – разработать композиционный адсорбент на основе модифицированной бентонитовой глины для ЛАРН, снижающий пожарную опасность разливов ННП, установить влияние модификатора на физико-химические и эксплуатационные свойства получаемого НПМ.

Методы исследования и аппаратура. Общая методология работы предусматривала сочетание теоретических подходов (расчет оптимального соотношения компонентов в составе адсорбента) и натурных и лабораторных экспериментов для определения физико-химических и эксплуатационных свойств адсорбента, а также температуры воспламенения конгломератов, образованных углеводородами и адсорбентом «ОПА-2,1». Для измерения параметров использовались: спектрометр эмиссионный с индуктивно-связанной плазмой серии iCAP 6000 (модель iCAP 6300 Radial), термогравиметрический анализатор «Thermoscan-2», планетарная мельница «Пульверизетте-5», анализатор сорбции газов «Quantachrome NOVA 2200», стандартные методы определения физико-химических и эксплуатационных свойств адсорбента. Для обработки результатов измерений применялись статистические методы с использованием персонального компьютера.

Полученные результаты и их новизна. Получены данные по физико-химическим и эксплуатационным параметрам адсорбента для ЛАРН на основе бентонитовой глины. Найдены эмпирические зависимости для указанных параметров от количества модификатора в составе адсорбента. Методом аппроксимации определено оптимальное массовое соотношение компонентов модификатор (отработанная отбельная глина Grade F-160) / основа (бентонитовая глина) = 1 / 8,9, что позволило применять адсорбент для ЛАРН с водной поверхности, а также повысить адсорбционную емкость по ННП и снизить пожароопасность углеводородов путем образования конгломератов. Разработана методика определения температуры вспышки и воспламенения конгломератов, образованных адсорбентом и ННП.

Рекомендации по использованию. Результаты исследований могут быть использованы органами и подразделениями МЧС и промышленными предприятиями для ЛАРН.

Область применения. Органы и подразделения МЧС Республики Беларусь, научно-практические центры, промышленные предприятия и высшие учебные заведения.

SUMMARY

Mark Zhurov

Composite adsorbent based on the modified bentonite clay
for elimination of petroleum products emergency spills

Key words: Elimination, petroleum products emergency spills, non-combustible adsorbents, ignition point, fire hazard reduction, buoyancy, hydrophobicity, technique, bentonite clay.

The objective – to develop a composite adsorbent based on the modified bentonite clay for elimination of petroleum products emergency spills, reducing the fire hazard of spills, and to investigate the influence of bentonite clay modifier on physical and chemical, as well as performance properties of the adsorbing material.

Research methods and used equipment. General methodology of work includes the combination of theoretical approaches (components & adsorbent optimal ratio calculation), and field, laboratory experiments (physical and chemical, performance properties investigation including hydrocarbons and "OPA-2,1" grade adsorbent conglomerates ignition point). iCAP 6000 series inductively coupled plasma emission spectrometer (iCAP 6300 Radial model), thermogravimetric analyzer "Thermoscan-2", planetary mill "Pul′verizette-5", gas sorption analyzer "Quantachrome NOVA 2200", coupled with standard physical and chemical, performance properties assessment methods for the adsorbent were used. Measurement results were processed with statistic methods using a personal computer.

The results and their novelty. Physical and chemical, performance properties data for the petroleum products spills adsorbent based on bentonite clay were obtained. Empirical dependencies for these properties to the modifier quantity in the adsorbent composition were found. Approximation method was used to determine the optimal modifier mass ratio (utilized bleaching clay Grade F-160 to bentonite clay) = 1 / 8,9, which allows to use petroleum products spills adsorbent on the water surface, as well as to enhance its adsorption capacity and to reduce the fire hazard by means of the conglomerates formation. The ignition and flash point technique for hydrocarbons and adsorbent conglomerates were developed.

Recommendations for use. The results of the research can be used by the Ministry of Emergencies units, as well as at industrial enterprises to eliminate petroleum products spills accidents.

Field of application. Ministry of Emergencies units of the Republic of Belarus, research centers, industrial enterprises and higher education institutions.

РЭЗЮМЭ

Жураў Марк Міхайлавіч

Кампазіцыйны адсарбент на аснове мадыфікаванай бентанітавай гліны для ліквідацыі аварыйных разліваў нафты і нафтапрадуктаў

Ключавыя словы: ліквідацыя, аварыйныя разлівы нафтапрадуктаў, негаручыя адсарбенты, тэмпература ўзгарання, зніжэнне пажаранебяспекі, плывучасць, гідрафобнасць, методыка.

Мэта работы – распрацаваць кампазіцыйны адсарбент на аснове мадыфікаванай бентанітавай гліны для ліквідацыі аварыйных разліваў нафты і нафтапрадуктаў, які зніжае пажарную небяспеку разліваў вуглевадародаў, усталяваць ўплыў мадыфікатара на фізіка-хімічныя і эксплуатацыйныя ўласцівасці атрымліваецца нафтапаглынаючага матэрыялу.

Метады даследавання і апаратура. Агульная метадалогія працы прадугледжвала спалучэнне тэарэтычных падыходаў (разлік аптымальных суадносін кампанентаў у складзе адсарбентаў), натурных і лабараторных эксперыментаў для вызначэння фізіка-хімічных і эксплуатацыйных уласцівасцяў адсарбента, а таксама тэмпературы ўзгарання кангламератаў, утвораных вуглевадародамі і адсарбентам «ОПА-2,1». Для вымярэння параметраў выкарыстоўваліся спектрометр эмісійны з індуктыўна-звязанай плазмай серыі iCAP 6000 (мадэль iCAP 6300 Radial), тэрмагравіметрычны аналізатар «Thermoscan-2», планетарны млын «Пульверизетте-5», аналізатар сорбцыі газаў «Quantachrome NOVA 2200», стандартныя метады вызначэння фізіка-хімічных і эксплуатацыйных уласцівасцяў адсарбентаў. Для апрацоўкі вынікаў вымярэнняў прымяняліся статыстычныя метады з выкарыстаннем персанальнага камп’ютара.

Атрыманыя вынікі і іх навізна. Атрыманы дадзеныя па фізіка-хімічных і эксплуатацыйных параметрах адсарбентаў для ліквідацыі аварыйных разліваў нафты і нафтапрадуктаў на аснове бентанітавай гліны. Знойдзеныя эмпірычныя залежнасці для названых параметраў ад колькасці мадыфікатара ў складзе адсарбентаў. Метадам апраксімацыі вызначаны аптымальныя масавыя суадносіны кампанентаў мадыфікатар (адпрацаваная адбельная гліна Grade F-160) / аснова (бентанітавая гліна) = 1 / 8,9, што дазволіла выкарыстоўваць адсарбент для ліквідацыі аварыйных разліваў з воднай паверхні, а таксама павысіць адсарбцыйную ёмістасць па нафце і нафтапрадуктах і знізіць пажаранебяспеку вуглевадародаў шляхам утварэння кангламератаў. Распрацавана методыка вызначэння тэмпературы ўспышкі і ўзгарання кангламератаў, утвораных адсарбентам і вуглевадародамі.

Рэкамендацыі па выкарыстанні. Вынікі даследаванняў могуць быць выкарыстаны органамі і падраздзяленнямі МНС і прамысловымі прадпрыемствамі для ліквідацыі аварыйных разліваў нафты і нафтапрадуктаў.

Вобласць прымянення. Органы і падраздзяленні МНС Рэспублікі Беларусь, навукова-практычныя цэнтры, прамысловыя прадпрыемствы і вышэйшыя навучальныя ўстановы.

Научное издание

Журов Марк Михайлович

КОМПОЗИЦИОННЫЙ АДСОРБЕНТ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОЙ БЕНТОНИТОВОЙ ГЛИНЫ ДЛЯ ЛИКВИДАЦИИ АВАРИЙНЫХ РАЗЛИВОВ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени кандидата технических наук
по специальности 05.26.02 – безопасность в чрезвычайных ситуациях (по отраслям)

Подписано в печать 12.05.2017.
Формат 60x84 1/16. Бумага офсетная.
Гарнитура Таймс. Печать цифровая.
Усл. печ. л. 1,64. Уч.-изд. л. 2,25.
Тираж 60. Заказ 066-2017.

Полиграфическое исполнение:
Государственное учреждение образования
«Университет гражданской защиты
Министерства по чрезвычайным ситуациям
Республики Беларусь»
Свидетельство о государственной регистрации издателя,
изготовителя, распространителя печатных изданий
№ 1/259 от 14.10.2016.
ул. Машиностроителей, 25, 220118, Минск.