

УДК 502.1

УСТРАНЕНИЕ ЗАГРЯЗНЕНИЙ ВОДНОЙ СРЕДЫ НЕФТЬЮ И НЕФТЕПРОДУКТАМИ С ПОМОЩЬЮ ФЕРРОМАГНИТНОГО АГЕНТА

Гаскаров Н.Р., Поварова Л.В.

ФГБОУ ВО Кубанский государственный технологический университет, Краснодар.

Краснодар, Россия (350042, г. Краснодар, ул. Московская 2), ngaskarov20122@yandex.ru

С развитием технического прогресса, вопросы обеспечения экологической безопасности становятся все более актуальными. Техногенные катастрофы уже стали неотъемлемой частью деятельности человека. Это приводит к колоссальным негативным изменениям в окружающей среде. Особо острое внимание следует уделять загрязнению окружающей среды нефтью и нефтепродуктам в океанах, морях и других водных объектах.

Данная работа посвящена изучению проблемы загрязнений водной среды нефтью и нефтепродуктами. Проведен анализ проблематики и современных способов борьбы с последствиями утечек нефти, а именно механические, термические, физико-химические и биологические. Предложен способ устранения загрязнений методом сбора нефти и нефтепродуктов с поверхности воды при помощи ферромагнитной жидкости на неполярной основе, растворяемой в разливе нефтяного пятна.

Проведен эксперимент по созданию и испытанию ферромагнитной жидкости на основе неполярного фазы на модели нефтяного пятна с целью подтверждения эффективности данного способа в лабораторных условиях. Нами было установлена эффективность применения данного способа на модели пятна нефти средней тяжести в воде. Обоснована экологичность применения отчистки загрязнений ферромагнетиком, а также его экономическая составляющая.

Ключевые слова: ферромагнитная жидкость, магнетит, сорбция, диспергент, нефть, экология,

ТОПЛИВО

PHYSICO-CHEMICAL METHODS OF ELIMINATING POLLUTION OF WATER ENVIRONMENT BY OIL AND OIL PRODUCTS BY A FERROMAGNETIC FLUID

Gaskarov N.R., Povarova L.V.

Kuban state technological University, Krasnodar.

Krasnodar, Russia (350042, Krasnodar, Moskovskaya str. 2), ngaskarov20122@yandex.ru

With the development of technological progress, the issues of environmental safety are becoming more urgent. Man-made disasters have already become an integral part of human activity. This leads to enormous negative changes in the environment. Particular attention should be paid to the pollution of the environment with oil and petroleum products in the oceans, seas and other water bodies. This work is devoted to the study of the problem of water pollution by oil and oil products. The analysis of problems and modern ways to deal with the consequences of oil leaks, namely mechanical, thermal, physico-chemical and biological. The proposed method eliminate impurities method for collecting oil from the surface of the water with ferrofluid on the basis of non-polar, dissolve in the oil spill spots.

An experiment was conducted to create and test a ferromagnetic liquid based on a non-polar phase on an oil spill model in order to confirm the effectiveness of this method in the laboratory. We have established the effectiveness of this method on the model of oil stains of medium gravity in water. Justified environmentally friendly use of cleaning up the pollution of a ferromagnet and its economic component.

Key words: ferromagnetic fluid, magnetite, sorption, dispersant, oil, environment, fuel

Введение

Нефтегазовая отрасль – одна из самых экологически опасных отраслей хозяйствования, поскольку экологические риски, связанные с эксплуатацией нефтяных

месторождений велики [1]. Химические реагенты, применяемые при бурении скважин, добыче и подготовке нефти, а также добываемые углеводороды и примеси к ним являются вредными веществами.

Состав загрязняющих веществ, образующихся при добыче нефти, определяются физико-химическими свойствами извлекаемого флюида, технологией разработки залежей, системой сбора и транспортировки нефти. Основные загрязнители окружающей среды при нефтедобыче это нефть и нефтепродукты, сернистые и сероводородсодержащие газы, минерализованные пластовые и сточные воды нефтепромыслов, шламы бурения, химические реагенты, применяемые для интенсификации процессов нефтедобычи и бурения [2-3].

В 2017 году мировая добыча нефти составила более 4,32 миллиардов тонн. Розлив даже 0,001% от этого объема приведет к непоправимым последствиям в экологии Земли, поскольку углеводороды являются наиболее губительными загрязнителями для флоры, фауны и в частности для водной среды [4]. Нефть и нефтепродукты впитываются в почву, налипают на камни, деревья и растения, тем самым делая местность непригодной для жизни. Они тонкой пленкой растекаются по водной поверхности, захватывая гигантские площади гидросферы и блокируя доступ к кислороду, вследствие чего погибают морские обитатели и птицы, которые садятся на воду или питаются рыбой. Человечество не может полностью предотвратить разливы топлива, но может усовершенствовать способы ликвидации аварий.

Цель исследования данной работы заключается в анализе существующих методов ликвидации нефтяных разливов, а также экспериментальном исследовании современного метода отчистки от нефти на основе ферромагнитной жидкости, который включает в себя её изготовление, и практический опыт на модели нефтяного пятна.

Актуальность данной тематики обосновывается тем, что добыча углеводородного топлива всегда сопряжена с высокими рисками экологического характера. К большому сожалению, утечек при добыче, транспортировке и хранении не удастся избежать ни одной компании, из-за того что невозможно исключить человеческий фактор, несовершенство оборудования и труднейшие условия эксплуатации.

Одной из причин разлива нефти и нефтепродуктов являются аварии на танкерах, добывающих платформах, нефтепроводах, нефтеперерабатывающих заводах и станциях хранения. Их последствия губительны, а на ликвидацию тратятся гигантские денежные, временные и человеческие ресурсы. По самым скромным подсчетам последствия разливов, а именно нефтяные остатки, исчезают со скоростью 4% в год от общей массы, т.е. за 17 лет исчезнет только 50%. Для полного же восстановления среды потребуется не один десяток лет [5].

Одним из самых опасных видов аварий являются аварии на морских добывающих

платформах, с которых производится бурение и добыча нефти, поскольку разливы углеводородов носят для экосистемы морского шельфа катастрофический характер. Самой крупной за последнее время техногенной катастрофой на море стал разлив нефти в США. В апреле 2010 года в Мексиканском заливе произошла авария на морской платформе «Deepwater Horizon», принадлежащей "Бритиш Петролеум" (British Petroleum BP). При этом, потери топлива были настолько велики, что их конечный объем так и не удалось подсчитать. Утечка нефти в воды залива продолжалась 86 дней, в результате чего было загрязнено более 1100 миль побережья. О нанесенном ущербе заявили в нескольких американских штатах — Луизиане, Алабаме, Миссисипи, Флориде и Техасе. В прибрежной зоне наибольшему загрязнению подверглись болотистые местности — там нефть проникла в грунт на глубину 4-5 метров.

Утечка нефти в воды Мексиканского залива привела к массовой гибели растений, удерживающих почву в соляных болотах на побережье Флориды и Луизианы, что ускорило эрозию почвы и захват территории суши морем. В районе экологической катастрофы погибли практически все улитки и другие беспозвоночные животные. По некоторым данным утекло около 5 миллионов баррелей жидкого топлива, это порядка 630000 тонн нефти, что составляет 4% от годовой добычи США. Последствия для экологии были ужасающими, а расходы на устранения последствий чуть не обанкротили добывающую компанию, поскольку вина за подобные аварии ложится на владельцев лицензии промысла. Именно они обязаны оплачивать затраты на ликвидацию последствий и компенсировать ущерб пострадавшим[6,8].

В данной работе проведен анализ эффективности отчисти водоемов с помощью ферромагнитной жидкости (ФМЖ) на неполярной основе. Экспериментально получена ферромагнитная жидкость, проведены опытные испытания эффективности ее применения на модели нефтяного разлива[7].

Разведка, бурение, добыча, подготовка, транспортировка и хранение нефти и газа требуют больших объемов воды для технологических, транспортных, хозяйственно-бытовых и противопожарных нужд с одновременным сбросом таких же объёмов высокоминерализованных, содержащих химические реагенты, поверхностно-активные вещества и нефтепродукты, сточных вод. Охрана водных объектов предусматривает осуществление комплекса мероприятий, направленных на предотвращение попадания в них нефти и нефтепродуктов, вследствие низкого качества проходки скважин, нарушений технологии разработки нефтяных залежей и эксплуатации скважин, приводящих к преждевременному обводнению или дегазации пластов, перетокам жидкости между продуктивными и соседними горизонтами, разрушению нефтесодержащих пород, обсадной

колонны и цемента за ней.

Ликвидация разливов нефти из-за аварий в сокращенном варианте принято называть ЛАРН. Это целый комплекс мероприятий. Они направлены на то, чтобы удалить с поверхности почвы и воды пятна и стоки нефтепродуктов.

Разливы нефти и нефтепродуктов удаляются четырьмя основными методами: Механический. Сбор при помощи специализированной техники.

Термический (выжигание). Оно уместно при нефтяном слое более тридцати трех миллиметров. Применяется сразу после аварии до смешения вещества с водой.

Физико-химический. Использование диспергентов, сорбентов, которые поглощают и удерживают внутри себя нефть.

Биологический. Работа бактерий и грибков с целью поглощения остатков нефти после применения предыдущих методов

Достаточно эффективным является способ сорбционной очистки (физико-химический метод). Его преимущества в том, что загрязнения удаляются до наименьшей остаточной концентрации. При этом процессом можно управлять. Хотя максимальная сорбция достигается в первые четыре часа. Метод также неблагоприятен для окружающей среды, поэтому его применяют в особых случаях.

К наиболее экологически безопасным относятся биологические методы. Их применяют специализированные организации, которые имеют на ведение этих работ лицензию. Примером современной биологической технологии является биокомпостирование. Это процесс окисления углеводородов нефти с помощью специальной микрофлоры. В результате черное вещество разлагается на окись углерода, воду, биомассу. Процесс занимает два-четыре месяца. Для того чтобы воспрепятствовать растеканию по воде черных пятен, широко применяют боновые заграждения. Замкнутую в них массу выжигают.

Ликвидация аварийных разливов нефти невозможна без применения специальной техники. Суда используют как для проведения отдельных работ, так и для всего комплекса мероприятий. В зависимости от функционального назначения, существуют следующие типы судов.

Нефтесборщики. Их задача в самостоятельном сборе массы с водной поверхности.

Бонопостановщики. Это скоростные суда, которые обеспечивают доставку боновых заграждений в район катастрофы, а также устанавливают их.

Универсальные суда. Они способны обеспечить практически все этапы ЛАРН самостоятельно.

Стадии ЛАРН Ликвидация разливов нефти и нефтепродуктов с поверхности воды осуществляется следующим образом:

Устанавливаются ограждения, которые препятствуют растеканию пятен. Также применяются нефтеуловители и нефтеловушки.

Распыляются сорбенты, которые позволяют проводить естественное рассеивание вылитой массы.

Проводится механический сбор при помощи скимеров, то есть устройств по сбору нефтепродуктов с водной поверхности.

После завершения ЛАРН создается специальная комиссия, которая проводит осмотр территории, определяет характер и глубину загрязнения. Далее уместно применение наиболее эффективных способов реабилитации загрязненного участка. Остатки нефти смываются и откачиваются. Проводится стимуляция разложения нефтепродуктов путем известкования или фрезерования.

Отдельно следует выделить один из видов сорбентов, используемых для очистки, состоящий из наночастиц магнетита, растворенного в керосине или ферромагнитный агент на неполярной среде. Новый способ очистки нефти предполагает её сбор с помощью магнита, после предварительного добавления в нефть частиц оксида железа или магнетита. При попадании ферромагнитной жидкости (ФМЖ) в нефть, она распределяется в ней, но с водой ФМЖ смешиваться не будет из-за разной полярности. С помощью магнита смесь углеводородов и агента можно собрать на специальные уловители. Поскольку ФМЖ не смешивается с водной средой, она не приносит вреда экологии, также её можно использовать повторно, если выделить магнетит из нефти.

Экспериментальная часть

На первом этапе были синтезированы магнетит железа. Из существующих методов приготовления ферромагнитной жидкости был выбран химический метод, т.к. он предполагает наименьшие финансовые затраты и не требует специального оборудования.

Ферромагнитные жидкости состоят из частиц нанометровых размеров (обычный размер 10 нм или меньше) магнетита, гематита или другого материала, содержащего железо, взвешенных в несущей жидкости. Они достаточно малы, чтобы тепловое движение распределило их равномерно по несущей жидкости, чтобы они давали вклад в реакцию жидкости в целом на магнитное поле. Аналогичным образом ионы в водных растворах парамагнитных солей (например, водный раствор сульфата меди(II) или хлорида марганца(II)) придают раствору парамагнитные свойства.

Ферромагнитные жидкости это коллоидные растворы — вещества, обладающие свойствами более чем одного состояния материи. В данном случае два состояния это твердый металл и жидкость, в которой он содержится.

Для обеспечения устойчивости ФЖ частицы связываются с поверхностно-активным

веществом (ПАВ), образующим защитную оболочку вокруг частиц и препятствующем их слипанию из-за Ван-дер-Ваальсовых или магнитных сил. Несмотря на название, ферромагнитные жидкости не проявляют ферромагнитных свойств, поскольку не сохраняют остаточной намагниченности после исчезновения внешнего магнитного поля. На самом деле ферромагнитные жидкости являются парамагнетиками и их часто называют «супермагнетиками» из-за высокой магнитной восприимчивости. Ферриты-химические соединения оксида железа Fe_2O_3 с оксидами других металлов[8].

Для приготовления магнитной жидкости смешали $FeCl_2$, $FeCl_3$, NH_4OH в мольном соотношении 1:2:8 соответственно. Полученный раствор тщательно перемешали. Затем добавили дистиллированную воду и колбу с полученной смесью поместили на постоянный магнит на полчаса. После того, как образовавшиеся частицы магнетита выпадали в осадок, осторожно слили около двух третей раствора, вновь добавили в колбу дистиллированную воду, взбалтывали и поместили на магнит. Операция повторялась до тех пор, пока pH раствора не достигало 7,5–8,5. После сливания промывного раствора на две трети, полученную загустевшую суспензию отфильтровали и смешали с 7,5 г натриевой соли олеиновой кислоты, выполняющей роль ПАВ, и развели в керосине. Затем полученный ферромагнитный агент добавили к модели нефтяного пятна в водной среде (рисунок 1).



До применения

После добавления ФМЖ и постоянного магнита

Рисунок 1 – результат применения ФМЖ и постоянного магнита

При попадании капли ферромагнитной жидкости в нефть происходит адсорбция молекул олеиновой кислоты на поверхности раздела фаз вода-нефть. Слой нефти растягивается в кольцо, пока силы поверхностного натяжения не разорвут его. Когда поверхность вода-воздух насыщается молекулами ПАВ, дальнейшее добавление ФМЖ уже

не приводит к подобному явлению. Так как ФМЖ синтезирована на основе керосина, она растворима в нефти, но в воде не растворяется. После смешивания ФМЖ с нефтью за счет содержащихся магнитных наночастиц смесь приобретает магнитные свойства, поэтому ее можно собрать с помощью обычного магнита.

Дальнейшая очистка собранной нефти от железных частиц может быть проведена с помощью стационарных магнитных установок, разработанных по принципу магнитной сборки Халбаха. В процессе очищения частицы прилипают к поверхности магнитов, а нефть стекает в особую емкость. После сепарации и отделения магнитных частиц от нефти их можно использовать повторно. При этом собранная нефть так же пригодна для использования, что создает дополнительный экономический эффект от проведенных очистных работ. После сепарации отделения магнитных частиц от нефти, магнитные частицы можно использовать повторно, собранная нефть так же будет пригодна для использования, что создаст дополнительный экономический стимул для проведения очистных работ. Специалисты утверждают, что данные нано-частицы не токсичны для живых организмов, а нефть в их присутствии становится ферромагнитной жидкостью.

Заключение

Обобщая литературные и экспериментальные данные можно заключить, что способ очистки воды от нефтяных загрязнений при помощи ферромагнитной жидкости является высокоэффективным, не требует больших экономических затрат, легко осуществляется на практике и является экологически чистым. Это позволяет отнести его к одним из наиболее перспективных из современных методов. Также следует отметить, что ферромагнитный агент после сбора можно выделить из нефти и использовать многократно.

Список литературы.

1. Поварова Л.В. Экологические риски связанные с эксплуатацией нефтяных месторождений // Наука. Техника. Технологии (политематический вестник). Краснодар, 2018. № 2, С.112-122.
2. Поварова Л.В. Анализ методов очистки нефтесодержащих сточных вод // Наука. Техника. Технологии (политехнический вестник). Краснодар, 2018. №1. С.189-205.
3. Поварова Л.В. Экологическая совместимость различных производств нефтегазовой отрасли с селитебными территориями// Материалы 16 Международной научно-практической конференции. Дальневосточная весна. Комсомольск-на-Амуре, 2018. С. 150-153.
4. Ежегодный Статистический Бюллетень 2017 (Annual Statistical Bulletin 2017 Организации стран — экспортёров нефти (ОПЕК). С. 1-3.
5. Подавалов Ю.А. Экология нефтегазового производства. 2010. С. 66-70.
6. The Ongoing Administration-Wide Response to the Deepwater BP Oil Spill -Obama

White House archives. Расширенный отчет о продолжающемся разливе нефти на платформе «глубоководный горизонт» от администрации Белого Дома Обамы. 2010. С. 2-4

7. Вылкован А.И., Венцюлис Л.С, Зайцев В.М., Филатов В.Д. Современные методы и средства борьбы с разливами нефти: Научно-практическое пособие. - СПб.: Центр-Техинформ. 2000. С. 128-133.

8. Беджанян М.А. Эффекты взаимодействия капелл магнитной жидкости с магнитными и электрическими полями: Дис.канд. физ.- мат. наук.- Ставрополь. СГУ.-2002г. С. 73-82.