

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«КАЗАНСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи



ЮЛДАШЕВ РУСЛАН ИЛЬДАРОВИЧ

**ДИСПЕРГИРУЮЩИЕ КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ ЛИКВИДАЦИИ
АВАРИЙНЫХ РАЗЛИВОВ НЕФТИ НА МОРСКИХ АКВАТОРИЯХ
ОБЪЕКТОВ НЕФТЕХИМИЧЕСКОЙ ОТРАСЛИ**

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата технических наук

1.4.12. Нефтехимия

Научный руководитель:
доктор технических наук,
профессор
Башкирцева Наталья Юрьевна

Казань – 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР. ДИСПЕРГИРУЮЩИЕ КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ ЛИКВИДАЦИИ АВАРИЙНЫХ РАЗЛИВОВ НЕФТИ	10
1.1 Аварийные разливы нефти и нефтепродуктов	10
1.2 Ликвидация аварийного разлива нефти	14
1.2.1 Механический метод	14
1.2.2 Термический метод	17
1.2.3 Биологический метод	19
1.2.4 Физико-химические методы	20
1.3 Диспергирующие композиции для ликвидации аварийных разливов нефти.....	22
1.3.1 Процесс выветривания нефти	22
1.3.2 Состав диспергентов	27
1.3.3 Классификация диспергентов	28
1.3.4 Механизм действия диспергентов	29
1.3.5 Способы применения диспергентов	31
1.3 Факторы, влияющие на эффективность процесса диспергирования	33
1.4.1 Влияние физических свойств нефти на эффективность применения диспергентов	34
1.4.2 Влияние температуры на эффективность применения диспергентов.....	39
1.4.3 Влияние солености воды на эффективность применения диспергентов	42
1.4.4 Влияние интенсивности перемешивания на эффективность диспергентов	47
1.4.5 Влияние арктических условий на эффективность применения диспергентов.....	49
1.4 Недостатки метода химического диспергирования.....	51
1.5 Перспективы использования диспергентов в России	55
2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	58
2.1 Объекты исследования.....	58
2.2 Характеристика методов исследования	60
2.2.1 Лиофильная сушка	61
2.2.2 Определение межфазного натяжения.....	61
2.2.3 Определение реологических характеристик межфазных слоев ПАВ/ углеводород	62
2.2.4 Определение кинематической вязкости нефтей.....	63
2.2.5 Определение плотности нефтей.....	64
2.2.6 Определение массовой доли асфальтенов в исследуемой нефти	65
2.2.7 Определение массовой доли смолистых веществ в исследуемой нефти.....	65

2.2.8 Определение содержания парафиновых углеводородов в исследуемой нефти.....	65
2.2.9 Методика Baffled Flask Test (BFT) для определения эффективности диспергирования	66
2.2.10 Определение диспергирующей способности композиций на мезомасштабной установке.....	69
2.2.10.1 Характеристики установки.....	69
2.2.10.2 Методика проведения работ.....	74
3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	77
3.1 Исследование диспергирующей способности ПАВ	77
3.2 Разработка диспергирующих композиций.....	80
3.2.1 Исследование поверхностной активности диспергирующей композиции.....	85
3.2.2 Определение динамических модулей упругости и вязкости	88
3.3 Оценка диспергирующих свойств разработанной композиции	90
3.3.1 Влияние температуры окружающей среды на эффективность диспергирующей композиции	91
3.3.2 Влияние солености воды на эффективность диспергирующей композиции	93
3.3.3 Влияние соотношения диспергент:нефть на эффективность диспергирующей композиции	94
3.3.4 Влияние свойств нефти на эффективность диспергирующей композиции.....	96
3.4 Проведение испытаний на мезомасштабной установке	98
3.4.1 Влияние физико-химических свойств нефти на эффективность процесса диспергирования	99
3.4.2 Влияние толщины нефтяной пленки на эффективность процесса диспергирования	100
3.4.3 Влияние температуры воды на эффективность процесса диспергирования	102
3.4.4 Влияние солености воды на эффективность процесса диспергирования.....	103
3.4.5 Влияние высоты волны на эффективность процесса диспергирования	104
3.4.6 Влияние соотношения диспергент/нефть на эффективность процесса диспергирования	106
3.4.7 Влияние выветривания на эффективность процесса диспергирования.....	107
3.4.8 Влияние фотоокисления на эффективность процесса диспергирования.....	108
4 ЭКОНОМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РЕАЛИЗАЦИИ ПРОЕКТА	110
4.1 Анализ рынка диспергирующих композиций	110
4.2 Анализ конкурентов	112
4.2 Расчет себестоимости производства диспергента.....	114

ЗАКЛЮЧЕНИЕ	120
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	122
СЛОВАРЬ ТЕРМИНОВ.....	123
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	124
ПРИЛОЖЕНИЕ.	145

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования.

Развитие нефтехимической отрасли, в том числе наращивание объемов добычи на шельфе и рост объемов перевозки нефти танкерным методом, увеличивает вероятность разливов нефти при авариях в морских акваториях. Наиболее серьезные экологические угрозы связаны с разливами нефти и нефтепродуктов в процессе их транспортировки, хранения и добычи, что в XXI веке уже привело к ряду масштабных катастроф.

Нефтяные загрязнения оказывают комплексное негативное воздействие на окружающую среду: они нарушают естественные процессы и взаимодействия между компонентами экосистем, изменяют условия обитания морских организмов и угрожают биоразнообразию, что в конечном итоге негативно сказывается на экосистеме целого региона. Загрязнение нефтью может накапливаться в биомассе, оказывая долговременное воздействие, что делает его последствия труднопредсказуемыми и значительными по масштабу. Также разливы нефти и нефтепродуктов наносят большие экономические убытки, связанные со сложным и длительным процессом ликвидации аварийного разлива нефти (ЛАРН).

Принимаемые меры по предотвращению техногенных аварий и катастроф на объектах нефтехимической отрасли не всегда способны их полностью исключить. Поэтому разработка и внедрение методов, позволяющих не только быстро и эффективно локализовать и ликвидировать нефтяные разливы, но и минимизировать вторичное воздействие на экосистему является актуальной задачей. Среди таких методов применение диспергирующих композиций демонстрирует высокую эффективность и в мировой практике. При глобальных разливах нефти данный метод является единственной технологией, способной эффективно справляться с крупными загрязнениями, и может использоваться как самостоятельный метод. Кроме того, диспергирующие композиции позволяют эффективно бороться с другими разливами в рамках комплексного подхода.

Метод химического диспергирования позволяет бороться не только с крупными аварийными разливами нефти, но и с радужными пленками углеводородов, остающимися в морских акваториях после механического сбора и препятствующими проникновению кислорода вглубь воды, что губительно для морской флоры и фауны. Метод позволяет оперативно реагировать на аварийные разливы нефти, что особенно важно в условиях растущего объема добычи и транспортировки нефти.

Существующие на рынке диспергенты импортного производства представляют собой смеси ПАВ в растворителе и имеют существенный недостаток — возможность вторичного загрязнения морской среды. Их эффективность обычно ограничена узким диапазоном условий,

таких как соленость и температура воды. Поэтому разработка низкотоксичных диспергентов, сохраняющих высокую эффективность в различных условиях, в том числе в условиях Арктического шельфа, представляет собой актуальную задачу.

Степень разработанности темы исследования. Исследования диспергирующих композиций для ликвидации разливов нефти на воде активно развиваются и совершенствуются. Изучение современной научной литературы показало, что на данный момент исследователи уделяют особое внимание созданию экологически безопасных и высокоэффективных диспергентов, а также разработке технологий их применения, включая моделирование процессов диспергирования в различных природных условиях.

Исследования проводятся в РГУ имени И.М. Губкина (Москва), Казанском национальном исследовательском технологическом университете (Казань), Институте проблем нефти и газа СО РАН (Новосибирск), Институте химии Дальневосточного отделения РАН (Владивосток). На международном уровне значительные исследования проводятся в Университете Аляски (США), Национальном управлении океанических и атмосферных исследований США (NOAA), Норвежском институте морских исследований, Университете Калгари (Канада), а также в Исследовательском центре ExxonMobil. Особое внимание уделяется созданию биологически разлагаемых диспергентов, минимизирующих вредное воздействие на морские экосистемы.

Цель диссертационной работы: разработка универсального композиционного диспергента на основе поверхностно-активных веществ, обладающих низкой токсичностью, для ликвидации последствий нефтяных загрязнений морских акваторий при техногенных авариях и катастрофах на объектах нефтехимической отрасли.

Задачи исследования:

1. Оценка диспергирующей эффективности поверхностно-активных веществ, обладающих низкой токсичностью;
2. Разработка диспергирующих композиций и оценка их эффективности в зависимости от свойств нефти, солености воды, температуры окружающей среды, соотношения диспергент/нефть в лабораторных условиях;
3. Определение реологических свойств межфазных слоев разработанной композиции и механизма их действия;
4. Разработка мезомасштабной установки и методики оценки диспергирующих свойств композиций с возможностью варьирования условий нефтяных разливов;
5. Оценка влияния процессов выветривания на эффективность диспергирования на мезомасштабной установке.

Научная новизна работы:

1. Впервые показано, что для композиционного состава на основе кокоглюкозида, полиоксиэтилен моноолеат сорбитана, моноолеат сорбитана значение модуля упругости межфазных слоев превышает значение модулей упругости ее компонентов, а значение модуля упругости композиции превышает значение ее модуля вязкости, что обусловлено созданием более прочных адсорбционных слоев на поверхности раздела фаз и обеспечивает повышенную диспергирующую эффективность композиционного состава.

2. Впервые выполнены комплексные исследования, позволяющие учитывать многофакторное влияние процессов выветривания на эффективность диспергирования нефти. Установлено, что основным фактором снижения эффективности диспергирования нефти является ультрафиолетовое воздействие, вызывающее фотокаталитическое окисление нефти.

Теоретическая и практическая значимость.

1. По результатам исследования диспергирующей способности алкилглюкозидов и алкилсорбитанов разработана универсальная композиция для ликвидации последствий аварийных разливов нефти на объектах нефтехимической отрасли, которая по своей эффективности превосходит импортные аналоги и обеспечивает снижение себестоимости на 30 %. Данная композиция может быть использована для рассеивания нефтяной пленки увеличенной толщины при загрязнении любых морских акваторий.

2. Впервые разработана комплексная методика оценки эффективности диспергирования нефти на поверхности воды в условиях, приближенных к реальным. Новая методика оценки эффективности диспергирования нефти на поверхности воды позволяет одновременно воздействовать на нефтяное пятно такими факторами, как температура окружающей среды, высота и частота волны, скорость потока воздуха, интенсивность подводного течения, ультрафиолетового излучения, которые задаются в широких диапазонах, позволяя моделировать различные условия окружающей среды.

3. Спроектирована и изготовлена мезомасштабная установка, которая позволяет оценить эффективность диспергентов при варьировании факторов окружающей среды, что в дальнейшем может применяться для пилотных испытаний диспергентов с целью их использования для ликвидации последствий нефтяных загрязнений при техногенных авариях и катастрофах на объектах нефтехимической отрасли.

4. Определены оптимальные соотношения диспергент/нефть для эффективного рассеивания пленок нефтей различной плотности и вязкости с применением разработанного композиционного состава.

Методология и методы исследования.

Для определения межфазной активности ПАВ и их композиций использовался метод тензиометрии. Структурно-механические свойства адсорбционных слоев оценивались с помощью межфазной реологии. Диспергирующая эффективность индивидуальных ПАВ и их композиций определялась методом Baffled Flask Test. Эффективность разработанной диспергирующей композиции в условиях, приближенных к реальным, оценивалась на мезомасштабной установке.

Положения, выносимые на защиту:

1. Разработка эффективной диспергирующей композиции на основе алкилглюкозидов и алкилсорбитанов с низкой токсичностью для ликвидации аварийных разливов нефти на объектах нефтехимических производств.
2. Высокая эффективность и универсальность разработанного диспергирующего состава на основе алкилглюкозидов и алкилсорбитанов в широком диапазоне условий, свойств нефти и факторов окружающей среды.
3. Результаты исследования реологических свойств адсорбционных слоев ПАВ и их композиции.
4. Возможность применения мезомасштабной установки и методики проведения пилотных испытаний для вновь разработанных диспергентов с варьированием различных факторов, возникающих при разливе нефти в акваториях объектов нефтехимической отрасли.

Достоверность полученных результатов подтверждается воспроизводимостью экспериментальных данных, полученных с использованием стандартных методов исследований и сертифицированного оборудования, а также их соответствием результатам, опубликованным в работах других исследователей.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях: Международная (XVI Всероссийская) научно-практическая конференция «Нефтепромысловая химия» (Москва, 2021), Международная (XVII Всероссийская) научно-практическая конференция «Нефтепромысловая химия» (Москва, 2022), IX Всероссийская конференция «Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды» (Чебоксары, 2022), XVIII Международный форум-конкурс студентов и молодых ученых «Актуальные проблемы недропользования» (Санкт-Петербург, 2022), X Международная (XVII Всероссийская) научно-практическая конференция «Нефтепромысловая химия» (Москва, 2023), Международная научно-практическая конференция «Актуальные аспекты научных исследований» (Москва, 2023), XX Международная научно-практическая конференция «Наука, образование, производство для противодействия техногенным угрозам и решения экологических проблем (Техносферная безопасность-2023)» (Уфа, 2023), Научно-

техническая конференция «Практические аспекты нефтепромысловой химии» (Уфа, 2023), XV научно-практическая конференция «Актуальные задачи нефтегазохимического комплекса» (Москва, 2023), IV Всероссийская научно-практическая конференция «Инновации и “зеленые” технологии» (Самара, 2024).

Личный вклад автора. Экспериментальные данные, приведенные в диссертационной работе, получены автором при его непосредственном участии. Постановка задач исследований и интерпретация результатов выполнены совместно с соавторами опубликованных работ. Автор выражает благодарность доценту кафедры химической технологии переработки нефти и газа ФГБОУ ВО «КНИТУ» Куряшову Дмитрию Александровичу за консультации при проведении работы.

Публикации работы. По теме диссертационной работы опубликовано 16 работ, в том числе 3 статьи в журналах, входящих в перечень ВАК Минобрнауки России, а также 12 тезисов докладов конференций и 1 патент.

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 146 страницах, состоит из введения и трех глав, вывода, списка цитируемой литературы, включающего 254 наименований. Работа иллюстрирована 29 рисунками, содержит 16 таблиц.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР. ДИСПЕРГИРУЮЩИЕ КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ ЛИКВИДАЦИИ АВАРИЙНЫХ РАЗЛИВОВ НЕФТИ

1.1 Аварийные разливы нефти и нефтепродуктов

Под аварийными разливами принято понимать попадание нефти или нефтепродуктов в окружающую среду в результате аварии, опасного природного явления, катастрофы, стихийного бедствия или эксплуатации опасного объекта [1].

Нефть, нефтепродукты и газ являются основой топливно-экономического комплекса любой страны, что в сочетании с большими объемами переработки и транспортировки может приводить к нежелательному воздействию на окружающую среду. Несмотря на значительный прогресс в сокращении разливов за счет введения технологических и нормативных мер по предотвращению ЧС, риск аварийных разливов нефти остается. Ежедневно во всем мире, в том числе в океанах, могут происходить от сотен до тысяч разливов. Морские разливы могут происходить с выбросами разнообразного сырья: начиная от разных типов сырой нефти и заканчивая большим количеством продуктов нефтепереработки [2, 3].

Разливы нефти ежедневно угрожают миллионам километров береговой линии, речных систем, озер и наземной среды обитания, особенно там, где ведется масштабное бурение, переработка и транспортировка нефти. И вызывают огромную озабоченность из-за неблагоприятного воздействия на экономические и экологические системы. Проблема борьбы с разливами нефти становится все более сложной и масштабной. Разливы нефти при аварии танкеров являются наиболее частыми примерами неблагоприятного воздействия больших объемов нефти на водную экосистему [4].

Разливы, произошедшие в непосредственной близости с береговой линией, как правило, оказывают наибольшее неблагоприятное воздействие на окружающую среду, поскольку нефть не успевает рассеяться до того, как достигнет берега, и может существенно повлиять на места обитания различных организмов. Ущерб, причиняемый разливами нефти и нефтепродуктов, зависит от различных аспектов: химического состава нефти, места, где произошел инцидент, времени контакта с окружающей средой, применяемого метода ликвидации, а также влияния климатических условий, которые влияют на протекание процесса выветривания. Большое значение играет правильная оценка ситуации и правильное моделирование обстоятельств, в которых произошел аварийный разлив нефти [3-5].

Ближе к 30-м годам XX века поиск новых рынков сбыта для добываемой нефти заставил стремительно развиваться морские пути сообщения между странами и как следствие, начали развиваться танкерные перевозки. Еще одной причиной для развития морских путей в 60-е годы послужила тенденция к освоению шельфовых месторождений, а именно необходимость

транспортировать нефть с нефтедобывающих платформ на сушу. Все это и привело к тому, что в современном мире более половины транспортируемой нефти приходится на перевозки танкерами, как наиболее удобным и рентабельным способом. Но опыт показывает, что ни в одной отрасли тем более в нефтяной, не может быть технологий, обеспечивающих полную безопасность [6]. Крупнейшими мировыми авариями с разливами нефти в водную среду признаны следующие случаи:

1. В 1979 году в Карибском море произошло столкновение супертанкеров «Atlantic Empress» и «Aegean Captain». В результате разлилось 287 000 тонн нефти. Этот инцидент оказал значительное воздействие на экосистему региона.

2. В 1979 году в Мексиканском заливе произошла авария на нефтяной платформе «Ixtoc I», принадлежащей компании Pemex. Разлилось 3,3 миллиона баррелей нефти, что вызвало сильное загрязнение прилегающих территорий.

3. В 1983 году в Персидском заливе произошло столкновение танкера с нефтяной платформой на месторождении «Nowruz». В результате разлилось 260 000 тонн нефти, что существенно повлияло на экосистему залива.

4. В 1991 году в Персидском заливе иракские войска намеренно сбросили нефть в море во время войны, что привело к разливу 8 миллионов баррелей нефти. Это событие стало крупнейшим разливом нефти в истории.

5. В 1999 году у побережья Франции затонул танкер «Erika», что привело к разливу 20 000 тонн мазута. Это вызвало серьезное загрязнение прибрежной линии и экосистем.

6. В 2000 году в бухте Гуанабара (Бразилия) произошла авария на трубопроводе компании Petrobras. В результате в окружающую среду попало 1 300 тонн нефти, что нанесло значительный вред местной экологии.

7. В 2000 году у побережья Филиппин затонул танкер «M/T Solar 1», что привело к разливу 2 000 тонн нефти. Загрязнение негативно отразилось на морской экосистеме региона.

8. В 2002 году у побережья Испании танкер «Prestige» получил повреждения, что привело к разливу 63 000 тонн нефти. Событие стало причиной масштабного загрязнения побережья и моря.

9. В 2003 году у побережья Пакистана затонул танкер «Tasman Spirit», разливший 27 000 тонн нефти. Это вызвало серьезное загрязнение морской воды и побережья.

10. В 2005 году в Великобритании на нефтеперерабатывающем заводе Buncefield произошел взрыв, в результате которого в окружающую среду попало 2 000 тонн нефтепродуктов. Это загрязнило близлежащие территории.

11. В 2007 году в Черном море у побережья России затонул танкер «Volgoneft-139», что привело к разливу 4 000 тонн мазута. Это событие нанесло вред водным экосистемам и загрязнило морское дно.

12. В 2007 году у побережья Южной Кореи танкер «Hebei Spirit» столкнулся с баржей, что привело к разливу 10 800 тонн нефти. Инцидент стал причиной значительных экологических последствий.

13. В 2010 году в Мексиканском заливе произошла авария на платформе «Deepwater Horizon», принадлежащей компании BP. Разлилось 4,9 миллиона баррелей нефти, что сделало этот разлив одной из самых масштабных экологических катастроф.

14. В 2018 году в Восточно-Китайском море затонул танкер «Sanchi». В результате аварии разлилось 136 000 тонн газового конденсата, что серьезно повлияло на экосистему региона.

Также эпизоды с выбросами около 1 миллиона баррелей нефти происходили в водах Южной Африки, Франции, Канады, Китая, Южной Кореи, США и других стран – словом, аварийные разливы являются общемировой проблемой [6, 7].

На территории Российской Федерации также случаются крупные аварии, приводящие к попаданию нефти в окружающую среду. Районами, где случились самые масштабные разливы нефти и нефтепродуктов за последнее время, стали:

1. Южная Озереевка, Краснодарский край, 1994 год. При погрузке танкера случилась утечка нефти, в результате которой, по разным данным, площадь загрязнения могла достигнуть 80 кв. км. Утечка произошла во время погрузки нефти на танкер. Плохая герметичность оборудования и нарушенная технология работы привели к разливу.

2. Находка, Приморский край, 2000 год. Из-за взрыва цистерны, в которой хранился мазут, в окружающую среду попало около 2500 тонн топлива. Взрыв произошел из-за перегрева и неправильной эксплуатации резервуара. В результате взрыва произошел разлив топлива, который загрязнил близлежащие водоемы.

3. Химки, Московская область, 2001 год. Произошел разлив горюче-смазочных материалов в реке Грачевка. Площадь загрязнения в Химкинском водохранилище достигла 23 тыс. кв. м. Разлив произошел в результате аварии на одном из предприятий, где хранится и перерабатывается нефтепродукт. Неисправность оборудования привела к попаданию материалов в реку, что вызвало загрязнение водоемов.

4. Порт Хатанга, Таймыр, 2007 год. Из-за штормовых условий более одной тонны нефтепродуктов оказалось в реке. Перекачка нефтепродуктов привела к разливу, в том числе из-за ненадежности оборудования и нарушений в процессе транспортировки.

5. Новая Кежда, Красноярский край, 2008 год. Примерно 10 тонн нефтепродуктов вылилось в реку Ангара. Разлив произошел вследствие аварийного сброса топлива с одного из судов, перевозивших нефтепродукты по реке. Причиной стал механический сбой в оборудовании.

6. Норильск, Красноярский край, 2020 год. Из-за плохого состояния резервуара произошла утечка 20 тыс. тонн дизтоплива в реку Амбарную, озеро Пясино и Карское море. Утечка произошла из-за разрушения резервуара для хранения дизтоплива на Норильском нефтехимическом комплексе. Проблемы с техническим обслуживанием и износ резервуара привели к утечке, что вызвало экологическую катастрофу [8, 9].

Все нефтяные разливы оказывают два вида ущерба: экологический и экономический.

Экологический ущерб является наиболее опасным и долгосрочным фактором негативного воздействия. Ключевые механизмы негативного воздействия нефти на окружающую среду: физическое удушье, сказывающееся на физиологических функциях организмов; химическая токсичность, приводящая к гибели организмов или близкому к смертельному состоянию либо к нарушениям функций клеток; экологические изменения, заключающиеся в основном в гибели ключевых организмов в популяции и захвате среды обитания оппортунистическими видами; косвенные последствия, которые в конечном итоге могут привести к более глобальным [10].

Аварийные разливы нефти вредны не только для морских животных, таких как рыбы и моллюски, но и для других видов, таких как морские птицы, млекопитающие. Нефть разрушает изолирующие свойства покрова пушных млекопитающих, таких как морские выдры, и водоотталкивающие свойства птичьих перьев, подвергая их воздействию суровых погодных условий. Многие птицы и животные также проглатывают нефть, что приводит к отравлению. Рыбы и моллюски также подвергаются воздействию нефти, что может вызвать изменения в свойствах воспроизведения популяции, ее темпах роста или даже смерть. Устрицы, креветки, махи-махи, морской окунь, рыба-меч и тунец, также могут подвергнуться вредному воздействию нефти, что приведет к невозможности их потребления в качестве пищи для человека [11-15].

Экономический ущерб, связанный с разливами нефти в результате операций как на море, так и на суше, огромен, а в некоторых случаях может представлять критическую угрозу для компании – виновника разлива. Стоимость этой ответственности варьируется в широком диапазоне, в зависимости от обстоятельств аварии и юридических факторов [16, 17].

Экономический ущерб складывается из нескольких составляющих:

-затраты на реагирование и ликвидацию последствий разлива. Данная группа затрат связана с действиями, предпринимаемыми при ликвидации разливов нефти. Они включают затраты на мобилизацию персонала, оборудования для ликвидации последствий, механическую изоляцию, восстановление оборудования и расходные материалы (барьеры, скиммеры, сорбенты,

диспергенты), а также контроль и координацию операций по ликвидации разливов и спасению диких животных [16-18].

-расходы на возмещение убытков и восстановление экологии региона. В эту категорию входят затраты, связанные с ущербом, нанесенным природным ресурсам в результате разлива нефти и его компенсация. Природные ресурсы могут включать объекты береговой линии и среды обитания, птиц, коралловых рифов, водные структуры, функции которых могут быть снижены за счет выброса нефти [16, 17, 19].

-расходы на возмещение ущерба третьим лицам. Это расходы, связанные с претензиями неправительственных организаций, пострадавших от разлива нефти. Они включают заявления об ухудшении здоровья персонала принимавшего участие в работах по ликвидации последствий разлива нефти и потенциально пострадавшего населения в непосредственной близости от разлива нефти, материальные потери владельцев бизнеса, ущерб инфраструктуре и экономические потери различных видов предприятий, таких как туризм, гостиничный бизнес, розничная торговля и рыболовство [16, 18-20].

1.2 Ликвидация аварийного разлива нефти

Учитывая окно возможностей и постоянно меняющиеся морские условия во время инцидентов с разливами нефти, выявление и выбор соответствующих контрмер для ЛАРН является сложной и особо важной задачей, так как от правильности выбора методов будет зависеть успех всего мероприятия по ЛАРН [21].

В настоящее время существуют различные варианты локализации и ликвидации разливов нефти в водной среде, включая механический сбор (например, боновые заграждения или скиммеры), использование средств для обработки разливов (например, диспергирующие композиции), сжигание нефти в воде на месте разлива и использование бактерий-деструкторов. На береговой линии, подвергшейся разливу нефтепродуктов, контрмеры включают ручное и механическое удаление загрязнений, использование сорбентов, применение очистителей береговой линии и бактерий-деструкторов, а также промывку прибойной волной. Каждый из методов имеет свои преимущества и ограничения в зависимости от типа продукта и условий окружающей среды [21, 22].

1.2.1 Механический метод

В случае морского разлива нефти первым наиболее часто используемым методом реагирования, применяемым большинством стран, является механический сбор нефти. Метод заключается в концентрировании нефтяных пятен с помощью боновых заграждений, их

извлечении с помощью скиммеров, хранении извлеченной нефти на морских судах, сцеживании совместно извлеченной воды и доставке извлеченной нефти на берег для утилизации. В зависимости от типа оборудования для очистки, условий окружающей среды, типа разлитой нефти, логистических ограничений и квалификации операторов может быть извлечено различное процентное содержание первоначально разлитой нефти [23].

Боновые заграждения – это системы плавучих ограждений, предназначенных для сдерживания распространения нефтяного пятна. Могут использоваться для выполнения нескольких задач:

- Сдерживание и локализация нефти: окружение плавающей нефти для предотвращения ее распространения по водной поверхности и повышение толщины ее слоя для облегчения сбора;
- Изменение направления движения: перенаправление нефти в соответствующий пункт сбора на береговой линии для ее последующего устранения, например, с помощью автоцистерн с вакуумным насосом, иных насосов и других методов сбора;
- Защита: отведение нефти от важных экономических или экологически уязвимых участков, таких как входы в гавань, водозаборные сооружения охлаждающей воды для электростанций, объекты морского фермерства и заповедные зоны [24].

Скиммеры – устройства, производящие сбор загрязнения с поверхности воды. Основной принцип работы скиммерных систем основан на разности плотностей нефти и воды, но встречаются и другие устройства, основанные на иных принципах работы. По принципам работы скиммеры делятся на олеофильные и неолеофильные (вакуумные, водосливные) [25].

Основное преимущество механического метода ликвидации заключается в том, что извлеченная нефть больше не может оказывать токсичного воздействия на окружающую среду в виду отсутствия источника загрязнения. Именно по этой причине организации, связанные с разливами нефти, обычно соглашаются использовать его для ликвидации последствий аварии, особенно если есть опасения по поводу альтернативных методов ликвидации [26]. Недостатки заключаются в том, что механическое извлечение требует больших затрат труда и оборудования, и при этом редко извлекается большой процент разлитой нефти, в пределах 10-30% от первоначального объема загрязнения. Предполагается, что после механического метода очистки от 30 до 70% нефти по-прежнему остается в окружающей среде с возможностью потенциального выброса на берег или погружения на дно, где она может сохраняться в течение длительного периода времени [27].

Заявленные объемы механической очистки обычно оцениваются на основе общего количества разлитой нефти. Однако, стоит учитывать, что 20-40% массы нефтяного пятна испаряется, естественным образом диспергируется, растворяется и подвергается процессу

биodeградации, таким образом 5-10% фактически ликвидированного объема увеличиваются до 10-20%, если производить оценку, основываясь на количестве “извлекаемой нефти” [23].

Существует множество факторов, которые будут влиять на эффективность механического метода, то есть на общее количество нефти, которое удастся собрать. Эти факторы можно разделить на три общие категории: свойства нефти, условия окружающей среды, эксплуатационные и логистические проблемы.

Свойства нефти после разлива играют значительную роль в эффективности извлечения. Нефть сразу же начинает растекаться после разлива, и на открытой воде пятна могут быть в среднем толщиной около 0,1 мм до начала операций по ликвидации последствий. Это означает, что боновые заграждения, движущиеся по поверхности воды не могут накопить достаточное количество нефти, чтобы процесс очистки был эффективным. Например, система бонов и скиммеров будет собирать примерно 100 баррелей в час при условии, что она взаимодействует с непрерывным нефтяным пятном толщиной 0,1 мм и движется со скоростью 1 узел и имеет ширину полосы 100 м, что свидетельствует о невысокой эффективности. Кроме того, большие нефтяные пятна, как правило, распадаются на несколько участков, которые дрейфуют отдельно. Нефть, собранная в боновых заграждениях, далее направляется в скиммеры, но некоторые виды нефти обладают высокой вязкостью, что приводит к снижению производительности скиммеров. Вязкость нефти играет второстепенную роль в эффективности извлечения, поскольку были разработаны скиммеры для сбора вязкой нефти. Однако вязкость играет важное значение при оценке скорости, с которой нефть может поступать в скиммеры. Наконец, эмульгирование может оказать значительное влияние на эффективность извлечения. Эмульсии могут содержать до 80 % воды. Это означает, что в некоторых случаях менее 20% собранной водонефтяной эмульсии составляет нефть. Вода потребляет емкость резервуара для хранения, также некоторые эмульсии проявляют высокую стабильность и медленно разрушаются [23, 25, 28, 29].

Условия окружающей среды также играют значительную роль. Эффективность процесса ЛАРН снижается или становится невозможным при сильном течении и ветре. Большинство боновых заграждений не могут работать на скоростях буксировки судна, превышающих 0,7 узла, превышение скорости может привести к затягиванию нефти под них. Сильные порывы ветра оказывают аналогичное воздействие, перенося нефть через боновые заграждения, а также вызывают волнение на море, что приводит к небезопасному процессу разворачивания оборудования. Кроме того, сильный воздушный поток увеличивает растекание нефти и приводит к образованию радужных пленок, что снижает эффективность извлечения. Лед, а также мусор в воде может препятствовать процессу поглощения нефти скиммерами, засоряя или физически повреждая их. Возможность обзора также является критически важным фактором для

механического метода очистки. Туман, яркий свет и темнота ограничивают операции по ликвидации разливов нефти [23-25].

Кроме того, на эффективность механической ликвидации влияют эксплуатационные и логистические факторы. Если рядом с местом разлива нет материально-технической базы, эффективность реагирования значительно снижается. Наличие резервуаров для хранения и дальнейшего отделения нефти от воды напрямую влияет на скорость ликвидации. Также стоит понимать, что в одних регионах строго ограничен сброс отделенной воды, в других он разрешен при соблюдении регламента. Обработка и отделение воды могут быть факторами, ограничивающими скорость механической очистки, особенно с учетом того, что некоторые скиммеры в условиях неспокойного моря могут собирать более 90% свободной воды и менее 10% нефти [23, 29, 30].

Все эти факторы в совокупности снижают эффективность операций по механической ликвидации разливов. При всех этих проблемах механическая очистка, вероятно, по-прежнему является лучшим вариантом для борьбы с небольшими разливами, произошедшими близко от местонахождения оборудования и предприятий переработки нефти. Такие разливы являются наиболее распространенными, боновые заграждения и скиммеры показывают высокую эффективность в борьбе с ними [23].

1.2.2 Термический метод

Сжигание сырой нефти представляет большой интерес как метод ответного реагирования. Метод, именуется In Situ Burning (далее – ISB), что дословно переводится - сжигание на месте [31].

На практике метод ISB включает в себя сбор пролитой нефти на поверхности воды при помощи боновых заграждений (для термического метода обычно используют огнестойкие боны), после чего следует воспламенение нефтяного пятна, что приводит к его сгоранию [31, 32]. Реализация метода требует минимальной логистики и относительно низких затрат [33], реализация метода возможна на любой поверхности (вода, лед, почва) [34].

Одной из основных задач ISB является достижение высокой эффективности сжигания, burning efficiency (далее – BE), которая определяется как количество нефти (в процентах от первоначального размера разлива), удаляемое с поверхности воды в процессе сжигания [35, 36]. Иногда достичь высокого значения BE не удастся, что негативно сказывается на окружающей среде из-за неполного протекания процесса сгорания и, как следствие, выделения канцерогенов, которые растворяются в воде и негативно влияют на морскую флору и фауну. Сообщалось о значениях BE, едва достигающих 40% [37, 38].

Протекание процесса сгорания нефтяного пятна на поверхности воды определяется тремя различными процессами: воспламенением, распространением пламени и скоростью горения. Все три процесса важны, но критически важными являются воспламенения и скорость горения. Первое, потому что оно определяет потенциал для сжигания, а второе — из-за присущей ему возможности выделения легковоспламеняемых летучих компонентов из состава нефти [39].

Принцип метода ISB аналогичен пожару, а именно: для протекания процесса требуется топливо, кислород и источник воспламенения. Испарение нефти должно быть достаточным для обеспечения устойчивого горения, то есть такое, при котором количество новых испарений примерно то же, что сгорает в огне [40]. Как только нефтяное пятно начинает гореть, скорость горения составляет приблизительно 1-4 мм в минуту. Эта скорость ограничена количеством доступного кислорода и теплотой, отдаваемой обратно нефтяному пятну. Скорость сжигания зависит от типа нефти, а также таких условий, как наличие льда. Если не образуется достаточное количество паров, процесс горения не начнется или будет быстро затухать. Количество образующихся паров зависит от количества теплоты, отдаваемой нефтяному пятну. Тепло, излучаемое обратно в нефтяное пятно, оценивается примерно в 0,5-1% тепла от всего горения. Если нефтяное пятно слишком тонкое, часть этого тепла будет передаваться нижележащему слою воды. Поскольку большинство нефтей имеют одинаковый коэффициент теплоизоляции, большинство пятен должны обладать толщиной примерно 0,5–3 мм для поддержания устойчивого процесса горения. При таких условиях, тепла, излучаемого обратно в пятно, обычно достаточно для сгорания примерно от 0,5 до 1 мм нефти. Некоторые ученые отметили, что сжигание нефти — это процесс ее испарения, поскольку по мере сжигания молекулярная масса и температура кипения оставшихся компонентов становятся все выше и выше [41]. Это продолжается до тех пор, пока не испарится достаточное количество паров и процесс горения не прекратится [42].

Количество нефти, которое может быть удалено за определенное время, зависит от типа нефти и площади разлива. Как правило, скорость сжигания нефти составляет около 2000-5000 л/м² в сутки. Эмульгированная нефть горит медленнее, так как содержание воды в ней увеличивает потребность в количестве необходимого тепла для протекания процесса испарения [43].

Стоит учитывать, что после применения термического метода, возможно образование остатков продуктов горения. Они представляют собой тяжелый смолоподобный материал, который обладает высокой вязкостью и имеет клейкую структуру, похожие на сильно выветрившуюся нефть. Чем больше эффективность сгорания, тем выше плотность и вязкость остатка. Остатки некоторых видов нефти могут опускаться в толщу воды, что оказывает негативное воздействие на экосистему. Решение извлекать остаток механическим способом или

оставить его для биологического разложения зависит от общего объема остатков, достаточно ли он плотный, чтобы оседать, и куда он, как ожидается, может попасть, если оставить его в воде. На суше остатки легко извлекаются с помощью механических средств. Но для извлечения остатков в воде требуется применение оборудования и персонала, которые могут быть задействованы в других восстановительных работах [44, 45].

В ситуациях, связанных с разливом нефти на море, возможна стратегия очистки с сочетанием методов механической очистки и сжигания различных участков разлива. Например, сжигание может быть применено в открытой воде, а нефть, которая уже распространилась ближе к береговой линии, может быть извлечена с помощью бонов и скиммеров. Сжигание также может быть использовано на открытой воде после того, как закроется окно возможностей для эффективного использования диспергирующих композиций. Сжигание не исключает применения других контрмер на других частях нефтяного пятна. При объединении различных методов очистки, цель должна состоять в том, чтобы найти оптимальное сочетание оборудования и методов, которое приводит к наименьшему воздействию разлива на окружающую среду [42, 43].

1.2.3 Биологический метод

Биодеградация (биоремедиация)— это процесс, при котором существующие в природе микроорганизмы и бактерии, применяются для расщепления нефтяного загрязнения на менее токсичные или нетоксичные вещества [46]. Использование природных микроорганизмов как метода борьбы с нефтяными загрязнениями, является эффективным и экономически выгодным [47]. Микроорганизмы, используемые для биоремедиации, в основном представляют собой бактерии, которые используют различные соединения нефти как питательную среду для получения энергии и углерода [48, 49], тем самым удаляя их из окружающей среды.

Биодеградация нефти в морской среде осуществляется в основном популяциями бактерий, включая различные виды *Pseudomonas*. Как правило, в нетронутой человеком окружающей среде бактерии, разлагающие углеводороды, составляют <1% от общей популяции бактерий [50]. Эти бактерии используют в качестве питательной среды различные углеводороды, которые естественным образом вырабатываются растениями, водорослями и другими живыми организмами. Во многих случаях исследования бактерий, гены разложения углеводородов присутствуют на плазмидах внутри этих бактерий. Когда окружающая среда загрязнена нефтью, доля микроорганизмов, разлагающих углеводороды, быстро возрастает. В частности, в загрязненной морской среде наблюдается увеличение доли плазмидов, содержащих гены для утилизации углеводородов. Доля таких бактерий может превышать 10% от общей популяции бактерий [50, 51].

Биоремедиация признается одним из наиболее предпочтительных методов по удалению нефти в связи с тем, что экономически имеет низкую стоимость применения, и принято считать, что не имеет негативных последствий для окружающей среды [52, 53]. За последние годы было выведено множество эффективных штаммов бактерий, разлагающих сырую нефть, такие бактерии могут процветать в одной среде, но могут быть неспособны конкурировать с другими микроорганизмами в сложной океанской среде [54]. Один штамм бактерий не может проводить биоремедиацию весь обширный ряд углеводородов, содержащихся в нефти [55].

Стоит учитывать особую восприимчивость бактерий-деструкторов к условиям окружающей среды таким, как соленость и температура воды. Процесс биodeградации протекает даже в арктических условиях при температурах воды, близких к 0 °С. Но длительность процесса биodeградации нефти существенно возрастает, что может быть объяснено как гибелью колоний микроорганизмов (полной или частичной), так и снижением их способности к поглощать компоненты нефти [56]. Соленость влияет на поведение микроорганизмов путем изменения состава цитоплазматической мембраны клетки, особенно содержание растворенных веществ, регулирующих потоки физиологических жидкостей. Повышенная соленость вызывает отток воды и обезвоживание, в то время как снижение солености приводит к увеличению содержания растворенных веществ, что может вызвать набухание клеток. [57].

Естественная биodeградация нефтяного пятна является последним этапом его жизни в условиях окружающей среды. Добавление бактерий-деструкторов ускоряет этот процесс, но стоит учитывать, что для эффективной биodeградации нефтяное пятно должно быть подготовлено с использованием других методов ЛАРН [50, 51, 55].

1.2.4 Физико-химические методы

Одним из физико-химических методов является применение сорбентов. Сорбенты можно отнести к гибридным системам ЛАРН, так как они могут применяться как для удаления, так и для локализации, и особенно эффективны при доочистке нефти, как на суше, так и на воде [58].

Сорбенты — это материалы, которые поглощают нефть либо путем абсорбции, либо адсорбцией, либо их комбинацией, и имеют олеофильные свойства [59]. Сорбенты-абсорбенты работают по следующему механизму: жидкость проникает в твердый абсорбирующий (поглощающий) материал, что вызывает разбухание абсорбента. Адсорбенты работают по тому же принципу, что и олеофильные скиммеры, то есть состоят из материалов, способных притягивать нефть и отталкивать воду [60].

Сорбенты могут быть представлены в различных формах, таких как гранулы, тканые и нетканые волокна, а также твердые частицы [61, 62]. Такие сорбенты в своем естественном виде редко подходят для применения на месте и требуют заключения в специальные конструкции для

снижения сложности транспортировки и сбора после применения [63]. В противном случае они могут разноситься океаническим течением и в условиях окружающей среды самостоятельно становятся источником вторичного загрязнения экосистемы [64].

Скорость сорбции и способность материала к ней сильно зависят от следующих параметров:

- смачивающей способности;
- способность к капиллярным взаимодействиям;
- когезия и адгезия нефти по отношению к материалу сорбента;
- площадь поверхности сорбента.

Главное требование к основе для сорбента – это ее одновременная липофильность и гидрофобность [60]. В качестве сорбентов можно использовать синтетические (полимеры, например полипропилен), неорганические (алюмосиликаты, пемза) и органические материалы (торф, деревянные опилки, графит, стебли растений, пробковое дерево). Наиболее эффективны синтетические сорбенты, однако органические дешевле и экологичнее. Природные материалы, чаще всего рассыпчатые, используются в свободном виде или заключаются в оболочку, а искусственные могут быть в виде гранул, волокон или сплошных листов [60]. Существуют работы, посвященные применению сорбентов на основе гречишной шелухи и пенополиуретана [65].

В последние годы были разработаны супрамолекулярные гели с дифференциальной сорбцией нефти и суперабсорбирующие полиэлектролитные лиофильные гели для неполярных сред, которые были протестированы в лабораторных условиях и показали высокую эффективность сорбции нефти [66-68].

Однако стоит учитывать, что воздействие окружающей среды оказывает решающее значение для использования сорбентов. На эффективность процесса сорбции нефти оказывают влияние морские условия (потоки ветра, температура окружающей среды и подводные течения), тип ликвидируемой нефти, процессы выветривания, скорость сорбции, опасность возгорания, токсичность, легкость извлечения отработанного сорбента и возможность его утилизации, а также характеристики его плавучести наряду с механической прочностью при насыщении. Все эти факторы приводят к необходимости тщательной оценки возможности применения сорбирующих материалов для эффективного процесса ЛАРН [60, 64].

1.3 Диспергирующие композиции для ликвидации аварийных разливов нефти

Одним из методов ЛАРН является применение диспергирующих композиций. Они представляют собой химические составы, которые вводятся в разлив для того, чтобы разбить нефть на большое количество мельчайших капель в толще воды с помощью энергии волн и подводных потоков [69]. Диспергированная нефть может оставаться в толще воды и рассеиваться естественным путем под влиянием таких процессов, как растворение, осаждение и седиментация, биodeградация [69-71].

Целью процесса диспергирования является увеличение площади контакта нефтяных частиц с водной средой для ускорения процессов естественной биодеструкции нефти [70].

Диспергенты рассматриваются как наиболее эффективное средство для ликвидации разливов нефти благодаря их высокой скорости применения (т.е. количеству нефти, которое может быть обработано за заданное время) в широком диапазоне условий окружающей среды [72].

Главными преимуществами применения диспергирующих композиций являются:

- предупреждение попадания нефтяного загрязнения на прибрежные территории и береговые линии;
- предотвращение оседания загрязнения на покровах морских животных (перьях, шерсти, чешуе), а значит, уменьшение негативного влияния на них;
- ускорение естественного диспергирования, рассеивания нефти и облегчение ее биоразложения за счет большей доступности нефти для водных микроорганизмов;
- возможность использования метода в условиях сильного морского волнения, что является ограничением для других методов;
- удаление тонкой «радужной» нефтяной пленки, не поддающейся очистке другими методами, кроме сорбентов;
- быстрая очистка больших и удаленных нефтяных пятен (при распылении с воздушной техники).

Все эти преимущества могут обеспечить дополнительную безопасность для работников-ликвидаторов за счет снижения степени воздействия, а также эффективно снизить эколого-экономический ущерб от последствий разлива [73].

1.3.1 Процесс выветривания нефти

Процессы, происходящие с нефтью под действием окружающей среды, объединены общим термином «выветривание нефти». Необходимо понимать, что охарактеризовать процесс выветривания как однозначно положительное или отрицательное явление невозможно.

Выветривание включает в себя множество процессов, протекающих с разной полнотой и интенсивностью. Правильная оценка которых необходима для достижения эффективной ликвидации последствий разлива как в случае применения диспергентов, так и при использовании других методов ликвидации [73].

Оказавшись в воде, нефтяное пятно подвергается ряду физических, химических и биологических процессов, полнота протекания которых зависит от свойств нефти и условий окружающей среды [75-78]. Воздействие внешних факторов приводит к изменению свойств нефти, а также ее способности к растеканию, выветриванию и перемещению (дрейфу) [79, 80]. Данные изменения в большинстве случаев приводят к усложнению и удорожанию процесса ЛАРН [73].

Особенно важным при аварийном разливе является скорость и площадь распространения нефтяного пятна [75]. Разлитая нефть растекается по поверхности воды, образуя тонкую пленку, так называемое нефтяное пятно. Под действием волн и турбулентных потоков нефтяное пятно распадается на мелкие капли. Капли нефти движутся по горизонтальной плоскости воды за счет течения, энергии волн и потоков ветра. Из-за волнения морской поверхности некоторые частицы уносятся и диффундируют в толщу воды [81, 82].

Процесс распространения нефти по воде важен, потому что он определяет последующее выветривание пятна вследствие испарения, эмульгирования и естественного диспергирования; эти процессы, в свою очередь, влияют на экологические последствия разлива. Кроме того, наличие нефти в виде тонких слоев приводит к невозможности определения верных объемов нефтяного пятна в воде [83, 84].

Результаты полевых экспериментов по распространению и естественному рассеиванию нефтяных пятен представленные Джеффри в 1973 году показали, что большие нефтяные пятна линейно увеличиваются в течение 4 суток. Нефтяные пятна малого размера быстро увеличиваются в течение первых нескольких часов, но с течением времени рост замедляется и далее практически останавливается [85]. Эксперименты, проведенные Кормаком в 1978 году, подтвердили, что пятна малого размера увеличиваются согласно уравнению Фэя [86], но пятна большого размера могут увеличиваться в десять раз быстрее, по сравнению с ожидаемой скоростью [87]. Наблюдения за разливами нефти в море показывают, что сильное увеличение площади нефтяного пятна от изначального размера, является обычным условием разливов, произошедших в водном пространстве. Кроме того, нефтяные пятна редко бывают однородными, так как более толстые части пятна нефти обычно находятся с подветренной стороны. Данный фактор влияет на возможность точного прогнозирования распространения нефтяного пятна [88, 89].

Растекание (горизонтальная диффузия) нефти по воде является сложным процессом, на который влияют различные межфазные взаимодействия, которые сами по себе подвержены изменениям в результате испарения, растворения и особенно фотоокисления. Конечным результатом является то, что сырая нефть растекается до средней толщины примерно в 0,1 мм, при этом почти всегда присутствует неоднородность в виде пустых и более толстых участков [90].

Дрейф нефтяного пятна относится к миграционному процессу разливов нефти и происходит под влиянием многих факторов, например, местного ветра и течения (течение Экмана), движения за счет распространения волн (дрейф Стокса), движения относительно воды, вызванного непосредственно силой ветра (эффект парусности), приливными и отливными течениями, постоянными или полупостоянными системами течений в больших масштабах (фоновый ток) [75, 91].

Дрейф рассчитывается как векторная сумма дрейфа, вызванного ветром (2-3% от скорости ветра 10 м), и дрейфа, вызванного водным течением. Также может быть применена коррекция Кориолиса. Много исследований было посвящено созданию моделей траекторий, которые могут быть использованы для прогнозирования дрейфа нефтяного пятна и его положения в зависимости от времени. Следует отметить, что дрейф гарантирует обхват нефтяным пятном обширных морских пространств и, как следствие, увеличивает объемы загрязненного водного пространства, что делает целесообразным применение диспергентов для ЛАРН [90].

Нефтяные пятна плавают на поверхности воды по причине меньшей плотности и малой толщины пленки, порядка нескольких микрон. Эти факторы приводят к тому, что поведение нефтяных пятен тесно связано с динамикой поверхностного слоя океана, который чувствителен к ветру и подводному течению [92, 93]. В большинстве случаев нефть дрейфует на поверхности воды, но при определенных условиях может погрузиться на некоторую глубину, что негативно скажется на возможности ее обнаружения [94].

Аварийный разлив нефти может произойти далеко от береговой линии, но потоки ветра и течение могут отнести нефтяное пятно к ней. В случае с погруженной нефтью, существует большая вероятность позднего ее обнаружения и нанесение катастрофического вреда морской флоре и фауне, а также жизнедеятельности человека [95].

Нефть, выброшенная в открытую воду, будет подвергаться процессу выветривания в разной степени, в зависимости от ее типа, погодных условий и времени дрейфа. Выветривание нефти включает в себя такие процессы как: испарение, естественное диспергирование, образование эмульсий, растворение, осаждение, окисление и биodeградацию [96].

Испарение — достаточно хорошо описанный процесс. Обычно 30% разлива сырой нефти может испариться в течение одного-двух дней. Считается, что при разливах высоковязких нефтей

может образоваться пленка, препятствующая испарению из основной массы нефтяного пятна [90, 97].

Процессы испарения оказывают большое влияние на пролитую нефть. Испарение является процессом, в ходе которого нефтяной разлив теряет значительный процент своей массы. Также испарение приводит к росту концентрации легколетучих компонентов нефти в атмосфере и, следовательно, к угрозе токсического воздействия на флору и фауну, а также людей, находящихся поблизости. Испарение может изменять физические, химические и токсикологические свойства жидкости, в частности плотность, вязкость и долю легколетучих компонентов [90, 97-99].

Естественное диспергирование нефтяного пятна является важным фактором, влияющим на изменение структуры и свойств пролитой нефти. В условиях открытого моря, в которых пятно подвергается постоянной турбулентности из-за воздействия ветра и энергии волн, нефть может быстро рассеяться на мелкие частицы, диаметром от 0,01 до 1,0 мм, которые практически постоянно остаются в объеме воды [90, 97]. Необработанные нефтяные пятна обычно разрушаются медленно. Наибольшие концентрации нефти обычно наблюдаются в верхних слоях воды (приблизительная глубина 1-2 м) с концентрацией 1-2 мг нефти на литр воды. На глубине больше, чем 1-2 м, концентрация нефти снижается [90, 100, 101]. Так при аварии на месторождении Statfjord в 1979 году в Северном море, приведшей к выбросу легкой нефти объемом 100 тонн, максимальная концентрация нефти на глубине более 5 метров составляла 90 мкг/л, а среднее значение на глубине более 10 м было равно 10-15 мкг/л [90, 102].

Процесс эмульгирования может сопровождаться образованием стабильных эмульсий, которые могут содержать 80% воды, являются очень вязкими и имеют плотность, приближающуюся к плотности морской воды. Также образование стабильных эмульсий приводит к значительному увеличению изначального объема загрязнения. Считается, что факторами, влияющими на образование эмульсий, являются наличие асфальтенов, смол, природных ПАВ и амфифилов, образующихся в результате фотоокисления. Образование стабильных эмульсий снижает скорость, с которой нефтяное пятно могло поддаваться процессу естественного диспергирования [90, 97, 100].

Растворение углеводородов, входящих в состав нефтяного пятна, как правило, не сильно влияет на изменение его массы, обычно порядка 1% компонентов, входящих в состав, могут быть растворены в воде. Несмотря на это процесс растворения нефтяного пятна является крайне нежелательным с экологической точки зрения [90, 97, 103, 104].

Осаждение нефти является неоднородным, вследствие разности плотности нефти и воды, даже при интенсивном протекании процессов выветривания. Некоторое количество нефти может осаждаться при контакте с механическими частицами или частицами мусора, плавающими в

океане. Самостоятельное диспергирование нефти может являться результатом временного осаждения или «перелива» нефтяных масс волнами. Кроме того, было показано, что некоторые нефтяные эмульсии могут находиться в полустатопленном состоянии значительную часть времени, погруженные в верхние слои воды 1 – 2 метра и, таким образом, быть невидимыми для глаза или систем дистанционного зондирования [73, 90, 97, 105].

Фотокаталитическое окисление – происходит на поверхности нефтяного пятна под воздействием кислорода и солнечного света [90]. Окисление нефти все чаще признается наиболее важным процессом, который влияет на поведение сырой нефти в окружающей среде [106, 107].

Нефтяные пятна могут быть окислены либо солнечным излучением (фотоокисление), либо морскими микроорганизмами, которые используют их в качестве источника пищи (биоокисление или биоремедиация). Оба процесса происходят на границе раздела нефть–вода и приводят к образованию большого разнообразия продуктов окисления, которые обычно более растворимы в воде, чем первоначальная нефть [108, 109]. Фотоокисление происходит быстрее, хотя существуют огромные различия в скоростях окисления различных компонентов. Стоит отметить, что в некоторой степени фотоокисление и биodeградация дополняют друг друга, поскольку фотоокислению поддаются многие химические вещества, которые тяжело окисляются микроорганизмами, и наоборот [107, 109].

Биodeградация — это серия биохимических реакций, которые превращают молекулы углеводов с помощью различных ферментативных процессов в промежуточные метаболиты и последующие конечные продукты (например, двуокись углерода и воду) [110]. Биodeградация считается конечной стадией нахождения нефтяного пятна в воде, но процесс естественного разрушения происходит в течение длительного времени [90].

Биodeградация может быть аэробным или анаэробным процессом в зависимости от окружающей среды и организма. Приблизительно 360 штаммов бактерий и грибов способны разлагать углеводороды [111]. При комфортных условиях, биodeградация представляет собой механизм способный разрушать остатки нефти, не только в воде, но и в отложениях (береговая линия и морское дно).

Исследования скорости биоразложения показали, что скорость биodeградации нефти и входящих в ее состав углеводов зависит от ряда факторов, включая начальную концентрацию [112], групповой состав нефти [113], молекулярную структуру [114, 115], температуру окружающей среды [116-118], давление [119], наличие кислорода и питательных веществ [120, 121], структуры и численности колоний бактерий [122, 123], времени года [124], состояния нефти (растворенная, каплеобразная, находящаяся в осадках), а также площадь поверхности раздела нефть-вода [125-127]. Таким образом, очевидно, что нахождение нефтяного пятна в воде сопровождается воздействием на него множества разнородных процессов. Из чего

следует вывод, что каждый случай аварийного разлива нефти стоит рассматривать в отдельности, как и принимать меры по его ликвидации [90, 97].

1.3.2 Состав диспергентов

Представленные на рынке химические диспергенты представляют собой смесь 2 или более ПАВ, а также растворителей [128-130]. Как правило, стандартная рецептура включает в себя:

- 30 — 40 % ПАВ, снижающих межфазное натяжение на границе раздела «нефть-вода» [73].
- 50 — 70 % растворителя или смеси растворителей, облегчающих попадание ПАВ на поверхность пятна – например, многоатомных спиртов, углеводородов, гликолевый эфиров;
- 5 — 10 % стабилизатора, образующего эмульсии;
- добавки с различными функциями (красители, ароматизаторы, щелочи, фосфаты), необходимые для усиления действия диспергентов, уменьшения коррозионной активности, температуры застывания и других свойств [10].

ПАВ - наиболее важные компоненты в составе диспергирующих композиций [128-131], могут быть анионными, катионными, амфотерными и неионогенными. Эта классификация основана на их диссоциации в воде [132-134]. Катионные ПАВ не применяют в составах для ликвидации разлива из-за своих слабых моющих и сильных бактерицидных свойств.

Обычно основной диспергента является смесь из ПАВ двух видов. Это могут быть:

- неионогенные ПАВ, например, сложные эфиры жирных кислот и этоксилированные сложные эфиры;
- анионные ПАВ, к примеру, алкил сульфаминовокислые соединения [73, 135].

Современные вещества, которые используются в промышленных диспергентах нефти, также распространены во многих продуктах повседневной жизни. Они входят в состав различных моющих средств, уходовой и декоративной косметики [73]. Наиболее используемыми ПАВ в промышленных диспергентах (например, марки COREXIT) являются:

- Неионогенные ПАВ «Span» - моноолеат сорбитана. Гидрофильная часть - сорбитана, получаемый из сахаров, а гидрофобная - на основе жирных кислот, производимых из натуральных масел. Относятся к группе очень слаботоксичных веществ по «Классификация пестицидов с рыбохозяйственных позиций» [137], определяется по значению LD50 [136]. Так значение LD50 для моноолеат сорбитана >1000 мг/л;
- Неионогенные ПАВ «Tween» - полиоксиэтилен моноолеат сорбитана. Они тоже изготавливаются на основе сорбитана, но являются его этоксилированными эфирами. Данное вещество относится к группе малотоксичных веществ и имеет LD50 >461 мг/л [137];

- Анионное ПАВ «ДОСС» - диоктилсульфосукцинат натрия [138]. Показатель LD50 у данного вещества составляет >29 мг/л, что позволяет классифицировать его как среднетоксичное вещество [137].

Растворители – это компоненты, которые применяются для растворения ПАВ и добавок до состояния однородной смеси [139]. Растворители регулируют степень, в которой диспергенты могут быть предварительно смешаны с водой для применений при помощи распылителей, поскольку системы растворителей на водной основе замерзают в форсунках при температуре окружающей среды ниже 0°C [128]. Также растворители способствуют снижению вязкости состава [140], что улучшает покрытие и распределение ПАВ на месте разлива нефти.

Обычно растворители, используемые при производстве диспергентов, являются либо нейтральными, такими как вода, либо органическими (на основе углеводов) [129]. Растворители, используемые при производстве коммерческих диспергирующих композиций, доступных на рынке, включают 2-бутоксигэтанол, воду, пропиленгликоль, парафин и растворители на основе сложных эфиров [141]. Добавки применяются для поддержания стабильности, а также для улучшения растворения ПАВ в нефтяном пятне [128]. Следует отметить, что смешивание ПАВ обычно приводит к получению диспергентов с преобладающими гидрофильными характеристиками, которые, как правило, способствуют диспергированию нефти в воде и могут быть одной из немногих причин, по которым коммерческие диспергенты изготавливаются из двух или более ПАВ [128].

При производстве диспергентов марки Corexit 9527 в качестве растворителя используется монобутиловый эфир этиленгликоля, LD50 у данного вещества >1474 мг/л, что по классификации [137] относит его к очень слаботоксичным веществам.

1.3.3 Классификация диспергентов

Эффективность и токсичность диспергирующих композиций сильно меняется от поколения к поколению. Началом применения реагентов для ликвидации разливов нефти принято считать аварию танкера Torrey Canyon. В ходе ликвидации на побережье были применены смеси, не предназначенные для разливов, в основном реагент BP 1002, представляющий собой химический обезжириватель с содержанием алкилфенольных соединений. Он оказался токсичен для морской фауны и только усугубил вред, причиненный разливом нефти. Аналогичная ситуация при ликвидации последствий аварии у вышки Santa Barbara, где применялся ARA Gold Crew Bilge Cleaner, являющийся фактически средством для очистки деталей морских судов [142]. Это были продукты первого поколения, и в скором времени их заменили реагенты, специально разработанные для ликвидации разливов.

Диспергенты второго поколения (или 1 типа) распыляются на нефть с судов в неразбавленном виде. В своем составе они имеют:

- углеводородный неароматический растворитель;
- 15-25% синтетических ПАВ.

Они являлись менее токсичными и более эффективными, чем продукты прошлых поколений. Однако по своим свойствам они уступают диспергентам третьего поколения, которые вытеснили их из оборота во многих странах.

Современные рецептуры диспергентов состоят из смеси 2-3 ПАВ с гликолем или легким углеводородным растворителем. Концентрация ПАВ в таких продуктах высокая и может достигать 65% мас.

Такие реагенты можно разделить на 2 категории:

- Диспергенты 2 типа, разбавляемые морской водой на месте;
- Диспергенты 3 типа, используемые в концентрированном виде и распыляемые не только с судов, но и с самолетов.

Диспергенты второго типа применяются при очень большой дозировке, в соотношении от 2:1 до 1:5 соотношении диспергент/нефть [143].

Использование третьего типа диспергентов позволяет добиться меньшего соотношения «диспергент/нефть» – от 1:5 до 1:10. Подходящую дозировку выбирают индивидуально под каждый разлив [142]. Удобство использования 3 типа диспергентов обуславливает их популярность для мероприятий по ЛАРН.

1.3.4 Механизм действия диспергентов

Диспергенты применяют для того, чтобы разрушить нефтяное пятно на множество небольших капель, что ускоряет их последующее разложение под действием морских организмов [144].

Механизм действия реагентов основан на принципе работы ПАВ, содержащихся в их составе. Молекулы этих веществ состоят из двух частей: гидрофильной и гидрофобной. Благодаря этому они способны адсорбироваться на границе двух фаз – например, между водой и нефтью [73]. Как правило, композиция состоит из смеси нескольких веществ с растворителем, причем каждый компонент выполняет определенную функцию и дополняет остальные [145].

Диспергент распыляется на загрязнение с судов или авиационной техники. С помощью растворителя, снижающего вязкость композиции, он равномерно распределяется по поверхности пятна и проникает в него. Это позволяет ПАВ быстрее и легче перейти на границу раздела между водной и нефтяной фазой.

Находясь между двумя фазами, молекулы организуются естественным для них образом, как показано на рисунке 1.1.

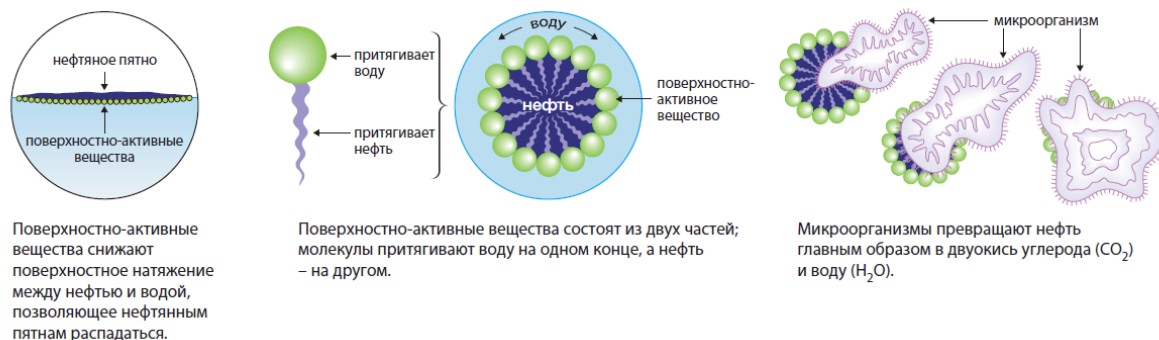


Рисунок 1.1 – Механизм действия диспергирующих композиций [73]

Гидрофильная «голова» находится в воде, а гидрофобный «хвост» - в нефти. Такое расположение снижает величину поверхностного натяжения, что способствует распаду нефтяного пятна на мелкие нефтяные капли под действием энергии морского волнения. Это ускоряет диспергирование нефти в толще воды и растворение гидрофобных компонентов нефти, что способствует биоразложению [69, 70, 72].

При естественном диспергировании есть вероятность слияния капель и их эмульгирования с захватом водной фазы. Использование диспергентов позволяет создать на их поверхности очень тонкий слой ПАВ, который противостоит слиянию капель, а также не дает им осесть на твердых частицах мусора [146].

Очевидным достоинством применения диспергентов является упрощение естественных процессов разложения нефти за счет формирования улучшенного контакта воды и углеводородов. Благодаря этому, микроорганизмы получают улучшенный доступ к источнику питания (нефти), и возникает более благоприятная среда для их размножения [73].

Вещества, входящие в состав диспергентов, имеют различную растворимость в воде и нефти, которая определяется гидрофильно-липофильным балансом. Гидрофильно-липофильный баланс (далее – ГЛБ) имеет численное значение в интервале от 0 до 20. Наименьшее его значение характеризует липофильность (полное растворение только в нефтяной фазе), в этом случае ПАВ будет стремиться образовывать капли воды в нефти. Наибольшее значение обозначает гидрофильность (растворение только в воде). Как правило, молекулы ПАВ в коммерческих диспергентах преимущественно гидрофильны и имеют численное значение ГЛБ около 9-11 [73].

1.3.5 Способы применения диспергентов

Использование диспергента предполагает его распыление с различной техники - судов, самолетов, вертолетов и другого воздушного транспорта [73].

Тип судна, которое используется для распыления диспергента, зависит от расположения разлива нефти:

- в открытых водах применяют спасательные буксиры;
- недалеко от берега будет достаточно мелкого судна, которое удовлетворяет минимальным технологическим требованиям. Эти условия определяются производителями технологических устройств, устанавливаемых на судах для распыления диспергентов [147]. Как уже отмечалось ранее, способ применения реагентов зависит от их типа и марки [73]. Некоторые составы можно использовать в разбавленном виде. Для этого их могут добавлять в резервуар пожарной системы на судне и наносить на нефть с помощью шлангов или установок с гидромотором. Недостатками такого решения является то, что:

- Практически невозможно добиться хорошего разбавления диспергента в струе, а следовательно, регулировать его дозировку [73,147]
- Из-за большого давления поток с диспергентом может пройти сквозь пленку нефти, а значит, распыление будет малоэффективно.

Специальное оборудование, предназначенное для нанесения диспергента, может быть стационарным или переносным. С помощью него можно добиться постоянной концентрации наносимого состава [147]. Обычно оно состоит из:

- распылительных сопел-насадок;
- выносных консолей, на которых располагаются сопла;
- емкости, где хранится диспергент или его раствор;
- насосов, подающих поток жидкости.

Эффективность распыления диспергента можно увеличить, если располагать системы на носовой части судна и вести обработку при его движении против ветра.

Преимущества и недостатки различных способы нанесения диспергента представлены на таблице 1.1 [143, 149].

Таблица 1.1 – Преимущества и недостатки методов нанесения диспергентов

Способ нанесения	Характеристики	Преимущества	Недостатки
1	2	3	4
Распыление с судов	Максимальная скорость: 25–30 м/с; Грузоподъемность: в зависимости от судна; Максимальная ширина обработки: 20 м.	1. Легкая загрузка диспергента на борт; 2. Точное нанесение на пятна; 3. Низкий расход диспергента; 4. Большой промежуток непрерывной работы (т.к. есть большая емкость).	Низкая скорость обработки; Долгое реагирование.
Распыление с небольших самолетов	Максимальная скорость: 25–75 м/с Максимальная высота: 15–30 метров; Максимальная ширина обработки: 20 м; Грузоподъемность: 1 т.	Короткий срок реагирования; Качественная очистка; Приемлемый расход; Большая маневренность; Не требуют строительства специальных аэродромов; Сложная загрузка диспергента.	Малая грузоподъемность; Возможность работы только на побережье.
Распыление с больших грузовых самолетов	Максимальная скорость: 25–75 м/с; Максимальная высота: 15–30 метров; Максимальная ширина обработки: 50 м.	Короткий срок реагирования; Качественная очистка; Приемлемый расход; Большая грузоподъемность; Большая площадь обработки; Сложная загрузка диспергента.	Дорогостоящее обслуживание; Требуется строительство специальных больших аэродромов.
Распыление с вертолетов	Грузоподъемность для небольших: 300–860 кг; Для больших вертолетов: 3–8 т.	Короткий срок реагирования; Качественная очистка; Сложная загрузка диспергента.	Малая грузоподъемность; Возможность работы только на побережье для обычных небольших вертолетов.

Распыление диспергентов с воздуха проводят с бортов самолетов и вертолетов при условии, что на них установлено специальное распыляющее оборудование. На показатели обработки сильно влияют летные условия.

В основном для нанесения реагентов с воздуха применяют самолеты трех типов:

- Аппараты сельхозавиации, которые обычно применяют для распыления пестицидов. Они требуют небольших модификаций и используются только рядом с берегом из-за малой грузоподъемности и небольшой дальности полета;

- Самолеты, уже оснащенные системой распыления специально для использования диспергентов;

- Большие грузовые самолеты, оснащенные блочными модулями.

Для того, чтобы обеспечивать бесперебойную обработку загрязнения, службы ЛАРН должны вовремя пополнять на посадочных площадках и аэродромах запасы диспергирующих композиций и авиационного керосина [147]. Кроме того, их можно заправлять с морских судов и нефтедобывающих платформ [73].

Также для ликвидации могут привлекаться и другая воздушная техника – вертолеты двух типов:

- Небольшие вертолеты, уже имеющие оборудование для распыления сельскохозяйственных реагентов;

- Большие транспортные вертолеты с большой грузоподъемностью, дополнительно оснащенные распыливающими устройствами на внешних деталях [147].

Подходящую технику для каждого разлива подбирают по следующим параметрам:

- Присутствие конкретного вида воздушного судна в арсенале службы ЛАРН;
- Площадь и удаленность разлива от места размещения техники;
- Требуемый расход топлива;
- Время развертывания техники;
- Возможность работы без специально оборудованных площадок [73].

В случаях очистки береговой линии применяют следующий алгоритм: первым этапом производят механический сбор нефти, после того как большая часть была удалена, приступают к нанесению диспергирующего состава. Диспергенты для этих целей распыляют вручную, а не с помощью крупной техники. Как правило, они загружаются в ранцевые распылители, одевающиеся поверх защитных костюмов. Работники подвергают обработке загрязнение, затем очищают механически с помощью щеток и вымывают водой (чаще всего, морской). Иногда в качестве очищающих средств могут применяться смеси различных неароматических углеводородных растворителей [73, 145].

1.3 Факторы, влияющие на эффективность процесса диспергирования

Под эффективностью диспергирующих композиций принято понимать отношение количества продиспергированной нефти к общему ее объему, находящемуся в воде [150].

Хорошо известно, что формирование эмульсии «нефть в воде», а значит и эффективность применения диспергентов, определяется множеством факторов. Например, существенное влияние на процесс диспергирования оказывает вязкость нефти и нефтепродуктов [135]. Менее вязкие нефтепродукты диспергируются хуже, чем нефти средней вязкости [151]. При этом существует «барьер вязкости», после которого процесс диспергирования протекает малоэффективно. На эффективность применения диспергентов также влияет температура окружающей среды. При понижении температуры вязкость диспергента увеличивается, что снижает эффективность его распыления, также растет и вязкость нефти. Еще одним фактором, влияющим на возможность применения диспергентов на поверхности водоемов, является энергия водной поверхности, которая определяет эффективность смешивания диспергента с плавающей нефтью.

Таким образом, обязательным условием внедрения в практику вновь разработанных диспергентов является предварительная оценка влияния свойств нефти и климатических условий на эффективность их применения.

1.4.1 Влияние физических свойств нефти на эффективность применения диспергентов

Очевидно, что физические свойства разлитой нефти оказывают определяющее влияние на результативность применения диспергентов. Поэтому оценке влияния плотности и вязкости нефти на эффективность диспергентов посвящено значительное число научных работ.

Исследователи впервые обратились к изучению влияния вязкости нефти на процесс диспергирования в 1970-х годах, чтобы объяснить низкую эффективность применения диспергентов при ликвидации разливов флотского мазута [152].

Стивенс [153], Колкомб [154] и Холдер [155] приводят данные о сильной корреляции между вязкостью нефти и эффективностью диспергента. Стивенс [153] методом Warren Spring Laboratory (далее – WSL) протестировал эффективность диспергента на нескольких образцах нефти и флотского мазута. Автор отметил, что увеличение вязкости снижает эффективность диспергирования. Особенно ярко данная закономерность проявляется применительно к мазутам. Так, наиболее вязкий мазут IFO-380 в условиях эксперимента не диспергируется совсем. Колкомб [154] выполнил полевые испытания с использованием образцов флотского мазута марок IFO-180 и IFO-380, в которых эффективность диспергирования оценивалась визуально экспертом – наблюдателем. Оказалось, что наиболее вязкий мазут IFO-380, как и в эксперименте Стивенса, не диспергируется. Холдер [155] выполнил серию испытаний диспергента Corexit 9500 на 23-х нефтях. Для оценки эффективности диспергирования использовался метод BFT. Была обнаружена экспоненциальная зависимость между эффективностью диспергента и вязкостью,

при этом значение коэффициента корреляции составило 0.84, что указывает на то, что в испытанных системах вязкость сильно влияет на определяемое значение эффективности.

В работах [156, 157] авторы, используя методику WSL, показали, что эффективность диспергирования остается высокой при значениях вязкости нефти, не превышающих 2500 мПа·с. С увеличением вязкости нефти эффективность уменьшается, снижаясь до нуля при вязкости нефти 10000 мПа·с. Ли с соавторами [157] объясняют полученные результаты тем, что более вязкие нефти сильнее сопротивляются дроблению на мелкие капли под действием диспергентов. Низкая эффективность диспергирования вязких нефтей может быть обусловлена плохим смешиванием нефти с диспергентом, который, попадая на пленку вязкой нефти, смывается с нее морской водой, не успевая адсорбироваться на границе «нефть-вода». Таким образом, в своей работе Ли с соавторами пришел к выводу, что удовлетворительное диспергирование возможно лишь при вязкости нефти, не превышающей 7500 мПа·с. Данная работа, до недавнего времени, применялась в качестве основной директивы при использовании диспергентов [158].

В более поздних работах было показано, что «барьер вязкости» может быть выше, чем определенный у Ли с соавторами. Так Каневари и соавторы [159], исследуя диспергент Corexit 9500 методом Exxon Dispersant Effectiveness Test (далее – EXDET) обнаружили, что препятствием для эффективного диспергирования является вязкость нефти выше 20000 мПа·с. В работе Фиокко [160] показано, что при использовании метода Mackay-Nadeau-Steelman (далее – MNS) нулевая эффективность диспергента Corexit 9500 наблюдается при вязкости нефти 47000 мПа·с, а в случае, когда применяется метод тестирования Французского института нефти (далее – IFP) диспергент перестает работать в диапазоне вязкости нефти от 20000 до 30000 мПа·с.

Очевидно, что различия между результатами исследований по определению «барьера вязкости», обусловлены использованием диспергентов разных марок и эффективности, а также отличных друг от друга методик тестирования. Анализ этих результатов не только не позволяет ответить на вопрос о том, при каких значениях вязкости нефти применение диспергентов будет неэффективным, но и поднимает вопрос о том, какая из лабораторных методик наиболее полно отражает работу диспергентов в реальных условиях.

Трудель и соавторы [161] выполнили исследования в испытательном бассейне Ohmsett, обнаружил, что снижение эффекта от применения диспергента начинается при вязкости нефти 18690 мПа·с и полностью прекращается при вязкости 33400 мПа·с. Также авторы [161] показали, что с данными модельных испытаний наилучшим образом коррелируют результаты, полученные с использованием методик IFP и EXDET (рисунок 1.2). В другом исследовании, выполненном в испытательном бассейне Ohmsett было обнаружено, что его результаты хорошо согласуются с результатами лабораторного метода BFT [162].

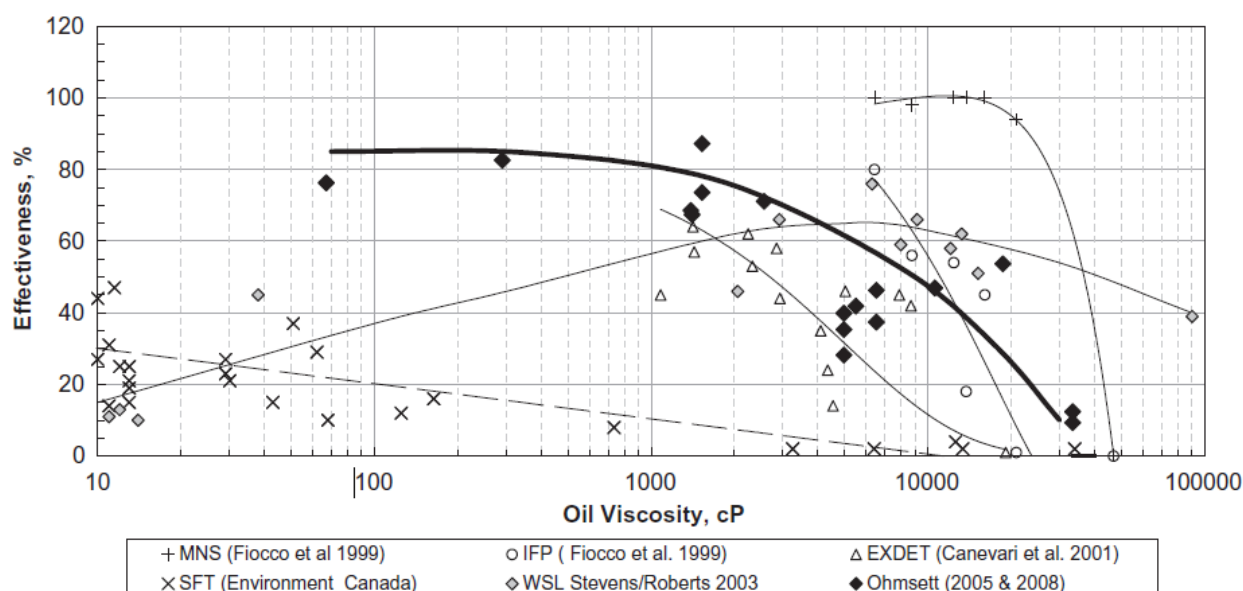
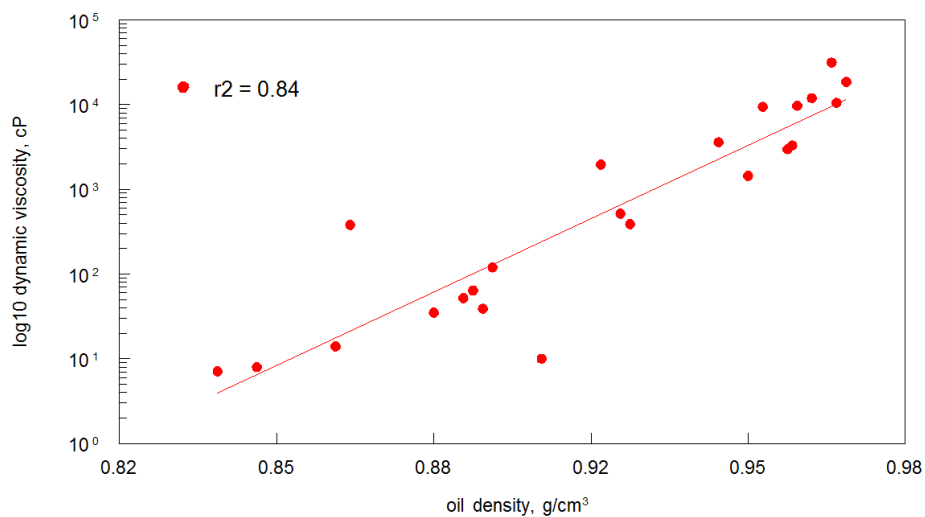


Рисунок 1.2 – Сравнение результатов определения эффективности диспергирования, полученных лабораторными методами и в опытовом бассейне Ohmsett [162]

Таким образом, все исследователи сходятся во мнении, что вязкость нефти оказывает существенное влияние на эффективность применения диспергентов. Основная закономерность заключается в снижении степени диспергирования нефти с увеличением ее вязкости.

Влияние плотности нефти на степень ее диспергируемости не столь однозначное. Очевидное, на первый взгляд, предположение о том, что чем выше плотность нефти, тем ниже степень ее диспергируемости, подтверждается лишь некоторыми исследованиями. Например, данное предположение подтверждается в работе [162], где методом BFT исследовали 23 образца нефти, различной вязкости и плотности (рисунок 1.4). Авторами было обнаружено характерное снижение эффективности диспергента Corexit 9500 с ростом вязкости нефти (рисунок 1.3). Поскольку для данной выборки нефти характерно пропорциональное увеличение вязкости с ростом плотности, следовательно при увеличении плотности нефти также будет наблюдаться снижение эффективности диспергирования. Однако, в работе [163] авторы показывают, что для тяжелой нефти не всегда характерна низкая степень диспергируемости. Из рисунка 1.4 видно, что нефти плотностью 10 градусов API диспергируются более чем на 90%, в то время как нефти плотностью 16 градусов API демонстрируют степень диспергирования не более 10%.

а)



б)

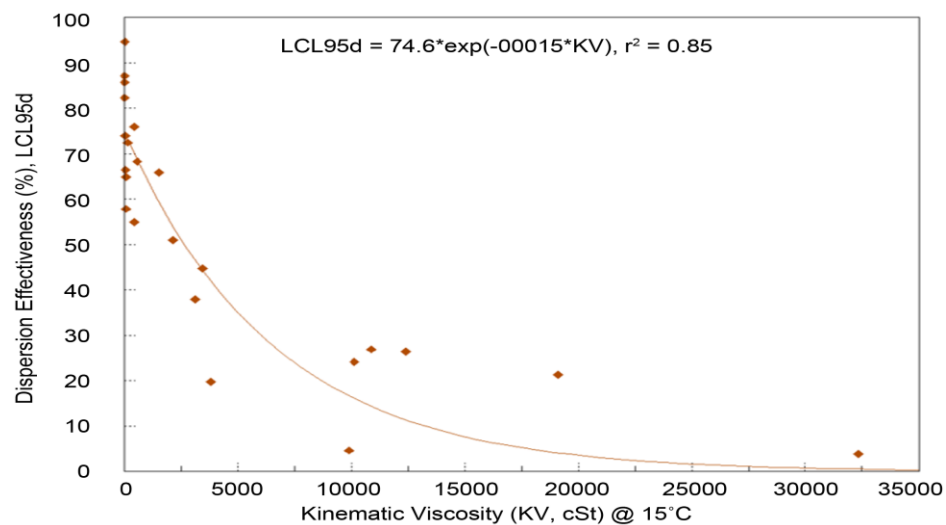


Рисунок 1.3 – Исследование эффективности диспергирования методом BFT [162]

а) зависимость вязкости от плотности нефти;

б) зависимость эффективности диспергирования от вязкости нефти

Из 345 испытаний, представленных на рисунке 1.4 более чем у одной трети тяжелых нефтей степень диспергирования, превысила 60%, в то время как треть легких нефтей показала степень диспергируемости менее 20%. Эти результаты говорят о плохой корреляции между плотностью нефти и эффективностью ее диспергирования.

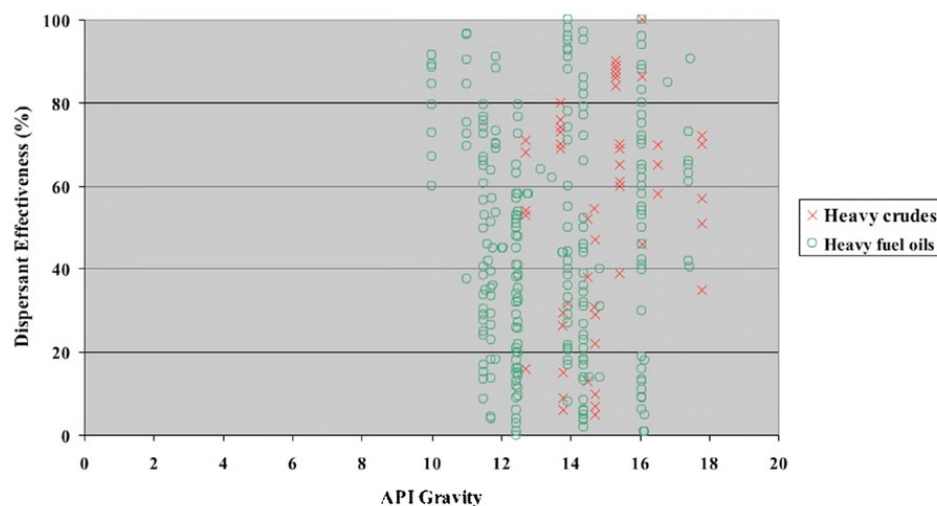


Рисунок 1.4 – Влияние плотности нефти на эффективность диспергирования [163]

Таким образом, только вязкость нефти наилучшим образом позволяет прогнозировать эффективность применения диспергентов. Некоторые авторы считают влияние вязкости определяющим фактором, который преобладает над другими. Однако, Каневари в своей работе [159] показал, что это не совсем так. Каневари с соавторами провели эксперимент, определив эффективность диспергента Corexit 9500 в отношении нефтей La Rosa и Murban, обладающих вязкостью $73 \text{ мм}^2/\text{с}$ и $6 \text{ мм}^2/\text{с}$ соответственно. Ожидаемо степень диспергирования маловязкой нефти Murban существенно превысила степень диспергирования вязкой нефти La Rosa и составила 78% против 30% (рисунок 1.5). Затем исследователи разбавили вязкую нефть La Rosa изопарафинами в такой пропорции, чтобы вязкость смеси составила $6 \text{ мм}^2/\text{с}$, т.е. стала равной вязкости нефти Murban. Степень диспергирования такой смеси увеличилась до 50%, оставшись значительно ниже 78%, характерных для нефти Murban. Исследователи сделали вывод, что наряду с вязкостью, химический состав нефти также оказывает значительное влияние на эффективность диспергента. К такому же выводу пришел Фингалс [164], исследовав методом Swirling Flask Test (далее – SFT) степень диспергирования 25 образцов нефти. Он обнаружил, что нефти с преимущественным содержанием предельных углеводородов диспергируются лучше, чем нефти с высоким содержанием смол и асфальтенов.

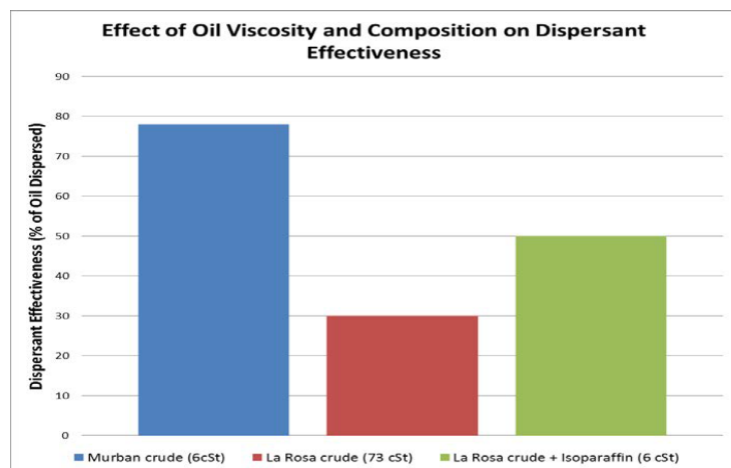


Рисунок 1.5 – Влияние вязкости нефти на степень ее диспергирования

Таким образом, эффективность применения диспергента зависит от химического состава нефти также существенно, как от ее физических свойств, поскольку состав нефти во многом определяет ее физические свойства. Однако данная зависимость не линейна. Поэтому важной задачей является выполнение масштабных экспериментальных работ с использованием различных образцов нефти, имеющих разную плотность и вязкость, а следовательно, разный химический состав.

1.4.2 Влияние температуры на эффективность применения диспергентов

Другим важным параметром, влияющим на эффективность применения диспергентов, является температура. Причем влияние температуры на степень диспергирования нефти является многофакторным. Это связано с тем, что температура воздействует не только на процесс диспергирования, но и на свойства разлившейся нефти.

Так, снижение температуры может ухудшить растворимость ПАВ в воде, что, в свою очередь, замедлит скорость диффузии дифильных молекул на границу раздела фаз. В результате межфазное натяжение между водой и нефтью останется достаточно высоким. Поскольку низкое межфазное натяжение является одним из условий диспергирования нефти, интенсивность данного процесса будет падать с понижением температуры.

Снижение температуры также приводит к увеличению вязкости нефти и, как следствие, уменьшению эффективности диспергирования. Уменьшение эффективности диспергирования нефти со снижением температуры подтверждается результатами различных исследований [154, 155, 156, 157].

Так, Фингас и соавторы [164], наряду с анализом влияния компонентов нефти на диспергирующую эффективность, исследовал влияние внешних факторов, включая температуру и соленость. Тестирование выполняли методом SFT, использовали нефть Alberta Sweet Mixed

Blend (далее – ASMB) и диспергент Corexit 9527. Температура варьировалась между 0°C и 50°C. Фингас пришел к выводу, что повышение температуры оказывает положительное влияние на диспергирование. Полученные данные можно было описать экспоненциальной зависимостью. Также Фингас [164] заметил, что полученные зависимости диспергирующей эффективности от температуры и вязкости хорошо коррелируют друг с другом.

Молес и соавторы [165] провели эксперименты с использованием Corexit 9527 и Corexit 9500 со свежей, выветрившейся и эмульгированной нефтью Alaska North Slope при температурах 3°C, 10°C и 22°C и минерализации 2,2% и 3,2%. Авторы пришли к выводу, что исследованные диспергенты были неэффективны при температурах, присущих водам Аляски.

Лехтенен и Весала [166] провели исследования эффективности диспергентов методом MNS при различных температурах и солености воды. Исследовали один диспергент для морской воды и два диспергента для пресной. Эксперименты проводились на легкой нефти как в свежем, так и в выветренном состояниях при солености 0,3, 0,7 и 1,2 мас.% и температурах 4, 10 и 15°C. Для каждого исследуемого диспергента повышение температуры приводило к увеличению его эффективности во всем диапазоне солености как в случае свежей, так и в случае выветрившейся нефти.

Абдельрахим [167] провел опыты по измерению межфазного натяжения системы нефть-вода-диспергент при различных температурах. При давлении под водой около 15 МПа, Абдельрахим обнаружил, что межфазное натяжение этих систем (как с испытанной нефтью, так и с н-октановыми жидкостями) уменьшалось с увеличением температуры (в диапазоне от 4,4 до 21,1°C).

Чандрасекар и соавторы [168] применили методику BFT для выполнения большого многофакторного исследования с тремя образцами нефти (нефть из Южной Луизианы, нефть из залива Прудхо и мазут № 2), различным временем выветривания, температурами (5, 22 и 35°C) и соленостью (1.0, 2.0 и 3.4 мас.%). Результаты данного исследования показывают, что не всегда эффективность диспергирования линейно возрастает с повышением температуры. Авторы обнаружили, что для одной из исследуемых нефтей значение эффективности увеличивалось с увеличением температуры в диапазоне от 5 до 22°C, но снизилось при 35°C. Кроме того, выявлено, что влияние минерализации было более выраженным при самой высокой температуре (35°C), чем при более низких. Следовательно, соленость влияет на эффективность диспергента в зависимости от значения температуры.

Как уже упоминалось, Нагаражан [169] использовал методику BFT для определения эффективности диспергирования двух диспергентов (Corexit 9500 и Dispersit SPC 1000) в отношении трех нефтей (нефть залива Прудхо, нефть Южной Луизианы и мазут № 2) в зависимости от температуры и солености, характерных для устьев рек, различного времени

выветривания нефти и энергии смешения. В этом исследовании температура и время выветривания были сопоставлены с вязкостью нефти, чтобы найти корреляции, влияющие на эффективность. Нагарджан пришел к выводу, что температура оказала значительное влияние на эффективность диспергирования для каждой пары диспергентов.

Белор и соавторы [170] тестировали диспергенты Corexit 9500 и Corexit 9527 в отношении четырех видов тяжелой нефти из Аляски (с северного склона Аляски, Эндикотт, Нортстар и Порт Макинтайр). Исследования проводились в испытательном бассейне Ohmsett с температурой воды в диапазоне от $-4,4$ до $9,4^{\circ}\text{C}$. Результаты были следующими: оба диспергента оказались эффективны при использовании в холодной воде. Кроме того, выветривание нефти не оказало существенного влияния на эффективность диспергентов. Corexit 9500 превзошел по эффективности Corexit 9527 в большинстве испытаний.

Ли и соавторы [171] провели исследование для определения влияния температуры и интенсивности волн на диспергирование тяжелой нефти. Опыт проводился в проточной экспериментальной установке с возможностью моделирования волновых условий: создание ударных и регулярных морских поверхностных волн. Модельные испытания проводили в диапазоне температур от 10 до 17°C с двумя марками диспергентов: Corexit 9500 и SPC 1000. Было установлено, что эффективность диспергентов при ударных волнах выше, чем при регулярных поверхностных волнах, причем максимальные значения диспергирования для Corexit 9500 и SPC 1000 наблюдаются при ударных волнах при самой высокой температуре, равной 17°C . При низких температурах в условиях ударной волны и при всех температурах в условиях обычной волны диспергирование было неэффективным. Также высокое межфазное натяжение и вязкость вызвали снижение степени диспергирования исследуемой тяжелой нефти по сравнению с более легкой нефтью в тех же волновых условиях. В целом, наблюдаемое влияние энергии смешения согласуется с тем, что наблюдалось в предыдущих опытах, что указывает на возможное химическое диспергирование тяжелой нефти при соответствующих внешних условиях.

Веноса и Холдер [172] применяли методику BFT для оценки эффективности восьми диспергентов в отношении нефти Южной Луизианы при двух температурах: 5 и 25°C . Были выбраны температуры поверхности и дна океана вблизи платформы Deepwater Horizon. В данном эксперименте был определен наиболее эффективный диспергент, однако не было установлено общей зависимости между температурой и эффективностью диспергирования. Некоторые диспергенты показали снижение эффективности при повышении температуры, что противоречит большинству результатов предыдущих исследований.

Ван и соавторы [173] тестировали диспергенты Corexit 9500 и Corexit 9527 в отношении трех нефтей (нефть с северного склона Аляски, легкая аравийская нефть и мазут IFO-40).

Исследование проводилось при низких температурах от 0 до 4°C и высокой - 20°C. Ван пришел к выводу, что более низкие температуры приводят к снижению процента удаления нефти в связи с повышением ее вязкости. Следовательно, температура влияет на эффективность диспергирования нефти косвенно, через ее вязкость.

Фингас [174] выполнил исследования эффективности диспергента Corexit 9500 с использованием тяжелой нефти ASMB в широком диапазоне температур. Результаты оказались неожиданными. Оказалось, что тестируемая комбинация диспергент/нефть показала увеличение эффективности диспергирования при повышении температуры от 5 до 10°C, однако затем проявилась тенденция снижения в диапазоне температур 15 до 25°C для большинства значений солености воды.

Чандрасекар [168] и Фингас [174] предположили, что между температурой и соленостью воды с одной стороны и системой нефть/диспергент более сложная взаимосвязь, чем линейное уменьшение эффективности диспергирования с понижением температуры. Вместе с тем, ни один из авторов не предлагает всеобъемлющей теории, объясняющей эту связь. Констатируется необходимость масштабной экспериментальной оценки влияния температуры и солености на эффективность диспергентов.

Очевидно, что влияние температуры на эффективность диспергирования будет различным для разных типов нефтей и марок диспергента. Поэтому важно провести исследования для установления влияния температуры на эффективность конкретного диспергента и нефти.

1.4.3 Влияние солености воды на эффективность применения диспергентов

Следующим фактором, влияющим на эффективность применения диспергентов, рассмотренным в настоящей работе стала соленость воды.

Известно, что минеральные соли, растворенные в морской воде, способны изменять гидрофильно-липофильный баланс ПАВ, входящих в состав диспергентов, оказывать на них высаливающее действие, а также уменьшать растворимость как ионогенных, так и неионных ПАВ. Можно ожидать, что подобное действие солей на ПАВ будет оказывать существенное влияние на эффективность применения диспергентов. Поэтому вопросу оценки влияния солености морской воды на эффективность диспергирования посвящено множество исследовательских работ.

Маккей и Хоссейн [175] методом вращающейся капли исследовали свойства межфазного слоя на границе нефть-вода в присутствии диспергента. Было обнаружено, что при концентрации хлорида натрия 35 г/л показатель эффективности диспергента имеет максимальное значение, а межфазное натяжение наименьшее. Авторы сделали вывод, что присутствие соли влияет на

процесс адсорбции компонентов диспергента на границе нефть-вода и определяет эффективность диспергента.

Фингас с соавторами [164] также исследовали влияние солености морской воды на эффективность диспергентов. Используя метод SFT, они оценили действие диспергентов Corexit 9527, Enersperse 700 и Citrikleen в отношении нефтей ASMB, Norman Wells и Adgo. Соленость модельной морской воды в данном эксперименте изменялась 0 до 10,0 мас.%. Авторы установили, что кривая зависимости эффективности диспергентов от содержания соли проходит через максимум (рисунок 1.6). Увеличение диспергирующей эффективности до концентрации соли 5 мас.%. связывают с тем, что ионы соли экранируют электростатическое отталкивание между одноименно заряженными группами ПАВ, благодаря чему полярные группы молекул ПАВ ближе подходят друг к другу, увеличивается плотность упаковки на границе раздела фаз и более значительно снижается межфазное натяжение [176]. Дальнейшее снижение диспергирующей эффективности объясняют изменением гидрофильно-липофильного баланса ПАВ, входящих в состав диспергентов. Следует отметить, что экстремальная зависимость эффективности диспергирования от концентрации соли характерна для всех трех диспергентов, использованных в исследовании.

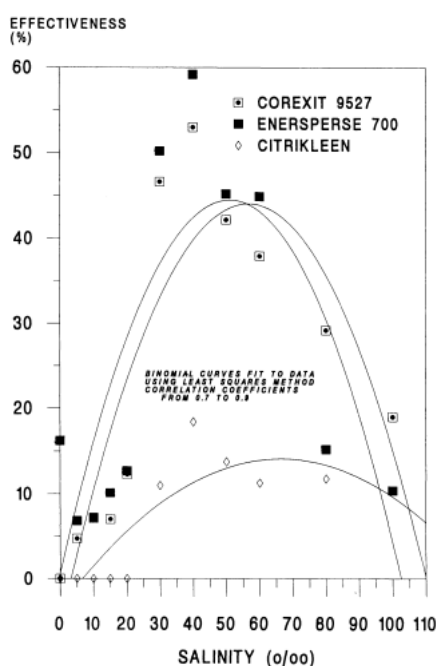


Рисунок 1.6 – Зависимость эффективности диспергентов от солености воды [164]

Блондина с соавторами [177] используя метод SFT исследовали влияние солености воды на эффективность диспергентов Corexit 9500 и Corexit 9527. Было обнаружено, что вид зависимости степени диспергирования от концентрации соли определяется типом нефтей, которые использовались в исследовании. Так, для Кувейтской сырой нефти характерно

постоянное снижение степени диспергирования с ростом солености воды (рисунок 1.7 а). Для легкой Арабской нефти подобная зависимость имеет экстремальный вид (рисунок 1.7 б). Также было обнаружено, что Corexit 9500 обладает большей эффективностью, чем Corexit 9527 во всем исследованном диапазоне солености воды.

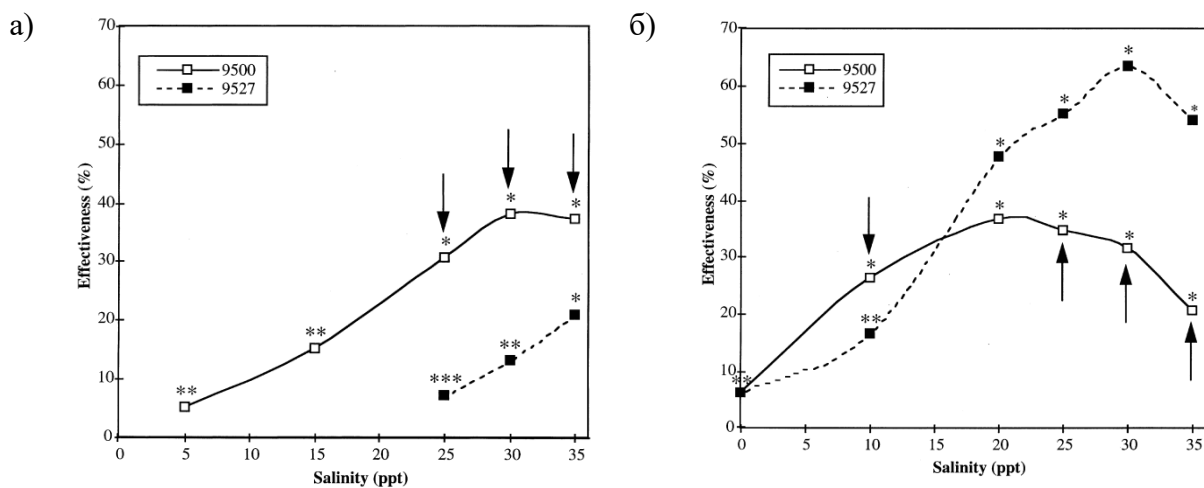


Рисунок 1.7 – Зависимость эффективности диспергентов от солености воды [177]
а) для Кувейтской нефти; б) для Арабской легкой нефти

Молес с соавторами [178] также исследовали эффективность диспергентов Corexit 9500 и Corexit 9527. В эксперименте использовали сырую, выветренную и эмульгированную нефть Alaska North Slope и модельную морскую воду с общей соленостью 2,2 и 3,2 мас.%. Авторами было показано, что с уменьшением содержания солей эффективность диспергентов снижается.

В 2004 г. Фингас с соавторами [178] подготовили отчет для Регионального гражданского консультативного совета принца Вильгельма, в котором привели результаты лабораторных и полевых исследований влияния солености воды на эффективность диспергентов. Целью исследования была оценка возможности использования диспергентов для ЛАРН в проливе принца Вильгельма на участках впадения в пролив рек с низкой соленостью и участках открытого моря с высокой соленостью воды. В выводах отчета указано, что все исследованные диспергенты показали максимальную эффективность в диапазоне концентраций соли между 20 и 40 г/л. Также авторы отметили крайне низкую эффективность диспергентов в пресной воде.

Чандрасекар с соавторами [179] провели полнофакторный эксперимент с целью изучения влияния солености, температуры, типа нефти, степени ее выветривания, интенсивности перемешивания на эффективность диспергентов двух марок. В ходе эксперимента нефть из Южной Луизианы и флотское топливо были испытаны с помощью метода BFT при солености воды 10, 20 и 34 г/л и температуре 5, 22 и 35°C. Эксперимент показал, что увеличение солености воды улучшает степень диспергирования в большинстве случаев. Интересно, что авторы сделали

вывод о том, что соленость оказывает эффект на то, насколько значительно температура влияет на эффективность диспергентов.

Совместно с Агентством по охране окружающей среды США (EPA) Нагараджаном [169] проанализированы эмпирические корреляции эффективности диспергентов при ликвидации разливов нефти. В исследовании оценивали эффективность диспергентов Corexit 9500 и Dispersit SPC 1000 на трех нефтях с разной степенью выветривания. Были выбраны три значения солености, включающие среднее значение солености воды Мирового океана и значение солености воды в устьях рек. Испытания выполнялись при шести различных температурах и трех скоростях перемешивания. Эффективность диспергентов оценивалась как функция вязкости, солености и скорости перемешивания. Нагараджан пришел к выводу, что соленость оказывает определяющее влияние на эффективность диспергентов.

По контракту со Службой управления полезными ископаемыми (MMS), исследовательский центр SL Ross Environmental Research [180] проанализировал данные, полученные Фингасом и соавторы [164], Блондина [177], Буфордом [181] и Белком [182] в отношении наиболее распространенных диспергентов Corexit 9527 и Corexit 9500. Поскольку анализировались результаты исследований, выполненных за последние 25 лет разными методами, с разной точностью, то использовали нормализованные зависимости для определения тенденций изменения эффективности диспергентов. Было обнаружено, что почти в каждом исследовании эффективность Corexit 9500 и Corexit 9527 достигла максимального значения при величине солености в диапазоне от 2,0 до 4,0 мас.%. Повышение или снижение солености воды приводит к снижению эффективности диспергентов, причем интенсивность снижения зависит от типа тестируемой нефти, используемого метода испытаний и других параметров эксперимента. В целом Corexit 9500 сохраняет максимальное значение эффективности в более широком диапазоне солености, чем у Corexit 9527.

Таким образом, анализ литературы позволяет сделать вывод о том, что большинство предлагаемых в настоящее время диспергентов имеют в составе компоненты, обеспечивающие наибольшую эффективность в морской воде с содержанием соли 30 - 35 г/л [182,183]. Это обусловлено тем, что диспергенты в основном разрабатывались для применения в условиях традиционных регионов морской добычи нефти, таких как Северное море и акватория Мексиканского залива. Соленость воды в этих регионах, как правило, соответствует средней солености Мирового океана равной 35 г/л.

Вместе с тем в настоящее время существует необходимость разработки более универсальных диспергентов, способных эффективно работать в более широком интервале солености. Такие диспергенты могут быть необходимы в ситуациях, когда разлив нефти происходит в больших пресноводных водоемах, а также в морских водах с небольшими

значениями солености из-за стока рек и ручьев. Наконец, существуют особые арктические условия, характеризующиеся низкой соленостью воды в заливах и верхних слоях воды. Если зимой нарастание льда увеличивает соленость поверхностного слоя, то весной происходит значительное распреснение поверхностных вод в результате интенсивного стока талых вод. Из таблицы 1.2 видно, что соленость морей Северного Ледовитого океана, омывающих Россию, меняется в довольно широком диапазоне.

Таблица 1.2 - Глубина, соленость и средняя температура воды морей шельфа РФ

Море	Глубина, м		Соленость	Средняя температура	
	средняя	наибольшая	верхнего слоя, %	январь- февраль	июль- август
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>7</i>
Баренцево	222	600	32-35	0...+5	+4...+7
Белое	67	350	23-30	-0,5...-1,9	+7...+5
Карское	111	600	10-34	-1,5...+1,7	0...+6
Лаптевых	533	3385	20-30	-0,8...+1,7	+0,8...+10
Восточно-Сибирское	54	915	20-32	-0,2...+1,7	0...+7-8
Чукотское	71	1256	24-32	-1,6...+1,8	-0,1...+4
Берингово	1640	4097	28-33,5	-1,5...+3	+4...+11
Охотское	821	3521	25-33	-1,5...+1,8	+6...7

В литературе существуют примеры, направленные на создание новых пресноводных диспергентов и модернизацию существующих для условий низкой солености. Так, Джордж-Арес и др. [183] продемонстрировали, что добавление хлорида кальция к Corexit 9500 приводит к повышению его эффективности в пресноводных условиях для трех видов нефти. В исследовании использовался лабораторный метод Exxon Dispersant Effectiveness Test (далее – EXDET) для оценки эффективности исходного и модифицированного Corexit 9500, а также нескольких пресноводных диспергентов на трех нефтях. В дополнение к данным, показывающим повышенную эффективность модифицированного Corexit 9500, авторы отметили, что существует оптимальная концентрация добавляемого хлорида кальция; то есть добавление слишком большого количества соли снижает степень диспергирования нефтей.

Вренн и соавторы [184] исследовали диспергирующие композиции, включающие доступные ПАВ, чтобы определить влияние состава и ГЛБ на эффективность диспергента в пресной воде. Мотивом этого исследования было отсутствие опубликованных работ о свойствах и химическом составе пресноводных диспергентов, в частности, чем они отличаются от традиционных диспергентов для морских вод. Исследовали девять различных химических

композиций с тремя разными значениями ГЛБ. В результате лишь одна композиция удовлетворяла требованиям к эффективности диспергирования в отношении комбинации нефть/синтетическая озерная вода. Авторы отметили, что при анализе эффективности пресноводных диспергентов должен учитываться ионный состав воды. Оказалось, что дивалентные ионы, такие как ионы кальция и магния, оказывают большее влияние на эффективность диспергента, чем ионы натрия и хлорид ионы, которые в настоящее время преобладают в исследованиях влияния солености на эффективность диспергентов, поскольку в большинстве случаев модельная вода готовится путем разбавления естественной или искусственно созданной морской воды.

Прямая зависимость диспергирующей эффективности от солености воды говорит о необходимости проведения тщательного тестирования вновь разрабатываемых диспергентов в широком диапазоне солености.

1.4.4 Влияние интенсивности перемешивания на эффективность диспергентов

Хорошо известно, что в основе действия диспергентов лежит способность снижать межфазное натяжение на границе раздела нефть-вода, в результате чего происходит дробление сплошной нефтяной пленки на мелкие капли, которые впоследствии рассеиваются в толще воды. Однако даже при очень низком межфазном натяжении разрушение нефтяной пленки не произойдет при отсутствии перемешивания с морской водой под действием ветра и волн. Поэтому изучение влияния энергии перемешивания на эффективность диспергирования является предметом исследований, как в лабораторных условиях, так и в условиях открытого моря.

Капли нефти рассеянные в толще воды после разрушения сплошной пленки подвергаются адвективному переносу (горизонтальное и вертикальное перемещение потоков морской воды) и разбавлению. Диспергирование в вертикальной плоскости затрудняет естественная плавучесть капель нефти в воде. Скорость подъема капель нефти на поверхность воды определяется их размером, мелкие капли диспергируются в толще воды лучше. Классическая теория распределения капель предсказывает их максимальный размер, при котором дисперсия будет стабильной как:

$$d_{max} = \alpha (\sigma/\rho)^{3/5} \varepsilon^{-2/5}, \quad (1.1)$$

где α – константа пропорциональности, ρ – плотность дисперсионной среды (воды), σ – межфазное натяжение, ε – скорость турбулентного течения. Распределение капель по размерам и их коалесценция являются важными параметрами, влияющими на эффективность диспергентов, особенно при их подводном применении.

Ли и соавторы [171] определили, что энергия морских волн является важнейшим фактором, определяющим эффективность применения диспергентов, который может

использоваться в качестве критерия близости лабораторных методик к естественным условиям. В волновом бассейне они исследовали влияние «глубоководных» волн на диспергирование. По результатам эксперимента авторами был сделан вывод о том, что при наличии ударных (высокоэнергетических) волн, диспергенты демонстрируют существенно большую эффективность, а образующиеся под их действием капли нефти имеют меньший размер, чем в случае регулярных (высокоэнергетических) волн.

Викли-Олсен и соавторы [185] в своей работе подробно описали волновую кинематику, подчеркнув важность влияния энергии рассеивания на эффективность диспергирования. Авторы обнаружили, что энергия рассеивания была самой высокой на поверхности воды и с глубиной уменьшалась. Под действием высокоэнергетических волн диспергенты показали большую эффективность по сравнению с регулярными волнами, что указывает на важность ударных волн при ликвидации разливов нефти.

Трудел и соавторы [186] представили сравнение результатов испытаний диспергентов в волновом бассейне и в реальных условиях. В обоих случаях испытания проводили с использованием одинаковых марок диспергентов, схожих типов нефти и интенсивности смешения. В волновом бассейне воспроизводили интенсивность смешения аналогичную морским условиям. Сравнение результатов, полученных в волновом бассейне и в море, показало хорошую сходимость. Тем не менее, из-за неравномерного распределения диспергента в море, точное количественное сопоставление с результатами лабораторных испытаний является затруднительным. Поэтому, авторы сделали вывод, что изучение диспергентов в волновых бассейнах является более информативным.

В исследовании Веноса и др. [187, 188] авторы приводят сравнение результатов измерения энергий смешения в волновом резервуаре и лабораторных методиках SFT и BFT. В качестве критерия сравнения разных методов испытания диспергентов использовали величину рассеивания кинетической энергии (диссипация). Выбор диссипации в качестве критерия обусловлен тем, что она определяется турбулентными и ламинарными течениями в воде, которые пропорциональны интенсивности смешения. Сравнение методов BFT и SFT показало, что значение диссипации энергии в методе BFT выше, чем SFT и аналогично значениям, получаемым в волновом бассейне. В свою очередь сравнение скоростей диссипации, полученных в волновом бассейне, со скоростями, наблюдаемыми в морских условиях, показало, что они сопоставимы друг с другом. Это позволило авторам сделать заключение о том, что испытания в волновых бассейнах могут достаточно точно оценить эффективность диспергентов в тех или иных условиях.

Каку и соавторы [189] также сравнивали характеристики смешения жидкости в методах SFT и BFT. Авторы заключили, что поскольку в мелкомасштабной модели структура

турбулентности не зависит от системных или ориентационных эффектов (локально изотропна), то результаты лабораторных экспериментов могут использоваться для экстраполяции эффективности диспергирования в гораздо большем масштабе.

В исследовании использовали термоанемометрию для измерения азимутальной и радиальной скоростей течения воды. Шкала интервалов из средних по Колмогорову (К-шкала) использовалась для определения размеров капель нефти, образующихся при дроблении пленки разлившейся нефти. Авторы исходили из того, что маленькие турбулентные завихрения дробят крупные капли нефти на более мелкие, в то время как крупные турбулентные завихрения увлекают крупные капли нефти в поток целиком, не разрывая их. Также авторы предполагали, что рассеивание происходит в основном благодаря турбулентному течению, пренебрегая эффекты ламинарного. Было обнаружено, что согласно К-шкале в методе SFT 150 оборотам в минуту соответствует диаметр капли нефти около 400 мкм. Тогда как в методе BFT 200 оборотам в минуту соответствует диаметр капли нефти около 50 мкм. Следует отметить, что в реальных морских условиях сплошная пленка нефти диспергируется на капли диаметром в диапазоне от 50 до 400 микрон. Таким образом, авторы пришли к выводу, что методика SFT не в полной мере отображает процесс смешения нефти в море, в то время как метод BFT более точно повторяет физику процесса.

1.4.5 Влияние арктических условий на эффективность применения диспергентов

В последние годы активизировались работы, направленные на освоение нефтяных запасов национального арктического шельфа. В частности, в декабре 2013 года «Газпромнефть» начала промышленное освоение первого месторождения на российском арктическом шельфе — Приразломного месторождения в Баренцевом море, извлекаемые запасы которого превышают 70 млн. тонн нефтяного эквивалента. Кроме того, компания «Роснефть» планирует создание в Арктике нового добычного кластера, который позволит добывать там до 100 млн. тонн нефти к 2030 году. Подобные масштабные проекты нефтегазового комплекса требуют обеспечения готовности к реагированию на возможные разливы нефти с целью минимизации экологических рисков. Задача чрезвычайно усложняется тем, что для арктических морей характерны суровые природные условия, существенно отличающиеся от условий традиционных регионов морской добычи. В этом разделе подробнее рассмотрим влияние условий арктического шельфа на возможность применения диспергентов с целью ЛАРН.

Арктическая среда отличается низкой температурой, наличием льда на поверхности воды и изменением ее солености в широком диапазоне. Хорошо известно, что низкие температуры значительно уменьшают эффективность диспергентов из-за увеличения вязкости нефти. Низкая соленость воды, в результате таяния льда и весеннего увеличения притока воды из рек, также

приводит к снижению эффективности диспергентов. Очевидно, что наличие льда на поверхности воды тоже будет отражаться на действии диспергентов. В 2004 году Брандвиком и другими [190] было проведено моделирование разливов нефти в арктических водах в присутствии и в отсутствие льда. В первом эксперименте разлив нефти был смоделирован в открытой воде, без льда, при 10°C . Во втором эксперименте воспроизводили разлив в условиях колотого льда при температуре $-1,8^{\circ}\text{C}$. Оценивалось влияние внешних условий на выветривание разлившейся нефти, изменение ее плотности, эмульгирование и т.д. Исследователи обнаружили существенные различия в результатах двух экспериментов. Например, наличие льда препятствует растеканию нефти и уменьшает воздействие волн. Количество испарившейся нефти в присутствии льда, ожидаемо, намного меньше, чем в открытой воде, всего 25% в течение 7 дней, вместо 40% за 3 дня. Это обусловлено тем, что льдины ограничивают растекание нефти по поверхности воды, увеличивая толщину нефтяного пятна. Более низкая температура второго эксперимента также снижает количество испарившейся нефти. В результате плотность безводной нефти в условиях колотого льда была ниже, чем в открытой воде. Степень эмульгирования разлившейся нефти в условиях частичного обледенения также меньше, чем в условиях открытой воды, поскольку наличие льда уменьшает волнение поверхности волн. Как следствие, через 3.5 дня в условиях открытой воды образуется эмульсия вода-в-нефти с вязкостью 15000-18000 мПа·с, в то время как в присутствии колотого льда вязкость эмульсии составляет 400-600 мПа·с. Это ожидаемо, поскольку на вязкость образующейся эмульсии влияют различие в температуре и степень выветривания нефти.

Также Брэндвик и соавторы [191] с помощью метода IFR исследовали эффективность диспергентов в арктических условиях. Было протестировано действие 14 диспергентов в отношении двух типов нефти Северного моря при температуре 0°C и солёности воды, меняющейся от 0,5 до 3,5 мас.%. Кроме ожидаемого снижения эффективности диспергентов с уменьшением солёности и температуры воды Брэндвик обнаружил, что диспергенты проявляют высокую эффективность при температуре, которая $10-15^{\circ}\text{C}$ ниже температуры застывания нефти. Это наблюдение противоречит предыдущим исследованиям и объясняется авторами публикации тем, что при низкой температуре кристаллы парафина концентрируются на межфазной границе нефть-вода и выступают в качестве стабилизаторов эмульсии.

Льюис и соавторы [192] в 2007 году опубликовали результаты оценки эффективности диспергентов для ликвидации разлива нефти в арктических условиях. Эксперименты проводили в испытательном бассейне OHMSETT. Льюис обнаружил, что в условиях Арктики эффективность диспергентов определяется многофакторным воздействием температуры, солёности и степени обледенения поверхности воды. Поэтому индивидуальная оценка влияния каждого фактора не может дать полной картины, поскольку это влияние нелинейно и зависит от

других факторов. Например, известно, что низкие температуры снижают эффективность диспергентов, однако около нулевые температуры снижают скорость выветривания нефти, что увеличивает период, в течение которого могут быть применены диспергенты. Льюис также пришел к выводу, что механическое взаимодействие между льдинами увеличивает энергию перемешивания на поверхности воды, позволяя нефти рассеиваться даже в условиях волны с малой амплитудой.

Все сказанное выше говорит о необходимости тщательной проверки эффективности новых диспергирующих композиций в максимальном диапазоне влияния внешних условия, для получения наиболее правдивой информации о возможностях их применения.

1.4 Недостатки метода химического диспергирования

Как и все методы ЛАРН, применение диспергентов имеет ряд ограничений. В первую очередь, диспергирование с использованием ПАВ не удаляет нефть в привычном понимании. Поэтому может сохраняться риск токсичного воздействия ее компонентов на морские организмы. Наибольшую опасность представляет резкое увеличение концентрации нефти в верхних слоях воды, а значит, и ее влияния на обитающие там уязвимые организмы: планктон, икринки, мальки рыб и т.д. Также существует риск проникновения водорастворимых компонентов из нефти в воду. Возможно и оказание токсичного влияния в случае применении диспергентов на небольших глубинах менее 10-20 м [73].

В мировой практике считается, что компоненты, входящие в состав диспергентов, а также последующее воздействие диспергированной нефти на окружающую среду, как правило, менее вредны по сравнению с нефтью, оставленной на поверхности воды и допущенной к свободной миграции [193]. Однако существуют различные дискуссии о химических компонентах диспергирующих композициях, оказывающих потенциальное токсическое воздействие на водную флору и фауну. Вопрос о токсичности диспергентов и их сублетальном воздействии на живые организмы не получил четкого ответа [193-195]. Возможно, дебаты о токсичности будут продолжаться до тех пор, пока не будет проведена широкая экспертная оценка или не проработаны нормы, регламентирующие рецептуру и процесс разработки диспергирующих композиций.

Также стоит отметить, что существуют и другие проблемы, связанные с использованием диспергентов.

Опыт применения диспергентов, приобретенный во время инцидента с разливом нефти в результате аварии на платформе Deepwater horizon в 2010 году, показал необходимость использования «подходящих» композиций для ликвидации определенных типов нефтей [196,

197]. Так объем примененных диспергентов в Мексиканском заливе составил приблизительно 1,85 миллионов галлонов (приблизительно 7 миллионов литров) [198, 199].

Опасность могут вещества, из которых состоит сам диспергент. К примеру, основными веществами при ликвидации уже упомянутого разлива в Мексиканском заливе использовались два диспергента: Corexit 9527 и Corexit 9500 [200].

Однако, их применение раскритиковали еще на заре аварийных мероприятий, и в течение 10 лет продолжают исследования последствий такого решения [7]. Подтверждением опасности является то, что во время ликвидации последствий разлива на Deepwater Horizon, нанятые компанией British Petroleum (далее – BP) ликвидаторы начали массово жаловаться на проблемы со здоровьем. У людей возникла сыпь, кашель, жжение в глазах, проблемы с памятью, сердцем, почками и печенью. Также экосистеме Мексиканского залива был причинен дополнительный ущерб.

Представители компании BP сообщали, что диспергент по безопасности можно сравнить с жидкостью для мытья посуды. Но немногим позже было проведено исследование, которое показало, что смесь «Corexit-нефть» токсичнее нефти больше, чем в 50 раз. Однако, сами диспергенты все еще одобрены Агентством по охране окружающей среды к использованию для мероприятий по ЛАРН [73].

Как было сказано ранее диспергенты плохо действуют на нефть, которая подверглась сильному выветриванию и эмульгированию [201,202]. Когда нефть подвергается выветриванию и эмульгированию, она становится высоковязкой из-за потери более легких компонентов нефти и сохранения в составе в основном асфальтенов и смол [203]. Следовательно, требуется либо увеличение концентрации диспергентов, либо применение диспергентов, в состав которых входят компоненты, обладающие сильными диспергирующими свойствами [201,204].

По словам М. Фингаса [201], количество диспергентов в нефти уменьшается с течением времени, таким образом, 50% распыленного диспергента истощается в течение дня. Это означает, что нанесение диспергентов должно производиться многократно на ежедневной основе до тех пор, пока пятна не рассеются в толще воды. В случаях, когда на поверхности воды образуются белая пена, это указывает на то, что химическое вещество работает неправильно, следовательно, диспергенты повторно наносятся на нефтяное пятно. Такой своевременный мониторинг и повторное нанесение диспергирующих композиций на поверхность воды для обеспечения надлежащего функционирования составов приводит к выбросу в окружающую среду большего количества веществ, входящих в состав диспергентов.

Растворимость диспергентов в воде также может приводить к увеличению их расхода. Композиции изготавливаются из ПАВ и растворителей, причем молекулы ПАВ состоят из липофильной и гидрофильной части [201]. Это означает, что диспергенты растворимы как в

нефти, так и в воде одновременно [205]. Воды в океане гораздо больше по сравнению с любым объемом разлитой нефти, и, следовательно, диспергентам остается достаточно места, чтобы раствориться в ней при малейшей возможности. В связи с этим, если диспергенты не наносятся надлежащим образом на нефтяное пятно, и скорости их взаимодействия ограничена, существует вероятность, что какая-то часть нанесенного состава растворится в воде [206]. Возможна необходимость повторного применения, поскольку более ранняя порция состава не вступала в контакт с основным нефтяным пятном и, следовательно, была потрачена впустую из-за ее растворения в воде [206]. Такой процесс нанесения на место разлива нефти может привести к увеличению стоимости ликвидации последствий аварии.

Кроме экологического фактора и процесса выветривания, есть еще и технико-экономические ограничения. Например, задержка использования диспергента может сильно повлиять на эффективность и целесообразность его использования. Следует рационально использовать технические мощности – например, самолеты позволяют обработать большие и удаленные от берега акватории, а суда и вертолеты могут справиться с небольшими разливами возле побережья.

Важна и установленная на технике распыляющая система – для оптимальной эффективности диспергента размер создаваемых капель должен быть равен 600-800 микронам. Сами капли должны распыляться строго на нефтяное пятно – при попадании на воду или слишком тонкий слой нефти диспергент может не сработает должным образом. Для того, чтобы адекватно оценить показания и ограничения к применению диспергентов, необходимо тщательное и многоступенчатое планирование мероприятий по ЛАРН. Все достоинства и недостатки используемых средств нужно исследовать с различных сторон, чтобы выбрать наилучший вариант ликвидации, который позволит существенно сократить воздействие разлива на людей, экологию и экономику области разлива [73]. Существует множество организаций, которые занимаются вопросами, связанными с ликвидацией разливов нефти и их последствий. Кроме того, существуют межправительственные организации, созданные для обсуждения общих вопросов загрязнения акваторий, в том числе нефтью, и обмена опытом государств и частных компаний. Одними из самых известных из них являются:

- IMO - Международная морская организация;
- EMSA - Европейское агентство морской безопасности;
- ITOPF - Международная Федерация владельцев танкеров по предотвращению загрязнения.

Эти ведомства также имеют опыт разработки различных пособий, инструкций и прочих документов по применению диспергирующих композиций и других методов ЛАРН [147]. Например, ITOPF выпустила целый ряд руководств, в которых были подробно описаны процессы

в ходе разлива и аспекты использования различных технологий – от диспергентов до контролируемого сжигания [73]. Они и инструкции других организаций часто используются государственными аварийными службами для разработки и уточнения своей нормативной документации по ЛАРН. В РФ также есть такой документ - СТО 318.4.02-2005 "Правила применения диспергентов для ликвидации аварийных разливов нефти" [147]. В нем говорится, что в каждом случае разлива следует отдавать предпочтение механическому сбору нефти. Однако, для наиболее полного удаления большого количества нефти с поверхности воды важно использовать все имеющиеся методы в комплексе [198]. Стоит учитывать, что документ разработан в 2005 году и содержит в себе частично не актуальную информацию на момент 2023 года. При помощи данного СТО 318.4.02-2005 не может быть проведена корректная оценка эффективности и возможности применения современных диспергирующих композиций [198].

Также существует документ - РД 31.04.24-86 Инструкция по применению диспергентов нефти ОМ-6, ОМ-84 и Корексит 9527 [148], он регламентирует максимальное соотношение диспергент/нефть, которое не должно превышать значение 1:10.

Применение же диспергентов нуждается в осторожной и точной проработке перед вводом в план ЛАРН. Прежде всего, такое решение нужно принимать, исходя из:

- свойств нефти и условий среды;
- чувствительности биосферы к загрязнению нефтью;
- свойств диспергентов;
- результатов анализа суммарной экологической выгоды.

Анализ суммарной экологической выгоды (далее – АСЭВ) обычно представляет из себя процесс оценки позитивных и негативных последствий решения использовать диспергент. Обсуждается влияние его на экологическое и экономическое «здоровье» пострадавшей зоны, в зависимости от:

- Сезона;
- Значимости региона (экономикосоциальной, в области рыбного промысла и т.д);
- Биоразнообразия до разлива нефти.

Если результаты АСЭВ говорят о том, что без применения диспергентов последствия разлива нефти скажутся на регионе гораздо хуже, принимается решение их использовать [147].

Из выше сказанного можно сделать вывод, что метод химического диспергирования имеет два недостатка, это отсутствие универсальности, вызванное влиянием внешних факторов на работу ПАВ, а также риск вторичного загрязнения, вызванный применением в составе ПАВ и растворителей, обладающих высокой токсичностью для окружающей среды и живых организмов.

1.5 Перспективы использования диспергентов в России

Документ, регламентирующий применение диспергентов на территории РФ (СТО 318.4.02-2005) [147] был выпущен в 2005 году. В нем были указаны несколько разрешенных к использованию реагентов:

- Выпускаемые в России диспергенты ОМ-84 и ОМ-6 (ВНИИПАВ);
- Иностранный продукт Corexit 9527 (Nalco) [198].

Отечественные продукты были разработаны еще до 90-х годов XX века и представляли из себя смесь следующих веществ:

- нефтерастворимых оксиэтилированных алкилфенолов;
- алкилфосфатов высших жирных спиртов;
- диэтаноламидов жирных кислот;
- жидких парафинов [207].

Эти составы на настоящий момент не отвечают современным требованиям и не производятся. В связи с этим в 2021 году для включения в комплекс ЛАРН были отобраны другие диспергенты, выпускаемые иностранными компаниями: Corexit 9527, Finasol OSR 52. Оба этих продукта не производятся на территории России [198]. Очевидно, существует необходимость в разработке отечественных составов, способных составить конкуренцию иностранным диспергентам последних поколений.

Однако для того, чтобы пополнить список разрешенных к применению, композиции отечественного производства должны пройти несколько этапов сертификации. В первую очередь, должны проводиться следующие мероприятия:

- Анализ токсичности (острой и хронической);
- Нахождение и установление предельно допустимой концентрации (далее – ПДК) или ориентировочного безопасного уровня воздействия (далее – ОБУВ) для водных объектов и методик для их проверки;
- Государственная регистрация продукта;
- Экспериментальное определение эффективности.

Тестирование на эффективность является одним из важнейших этапов выявления пригодности диспергента к использованию. Его результаты оформляются в соответствующем протоколе, к которому также прилагают дополнительные материалы:

- Предлагаемые варианты нанесения;
- Рекомендованные концентрации диспергента в зависимости от условий среды (но не более 10% объемных) [148].

Точность результата определения эффективности сильно зависит от выбранной методики исследования [147]. В РФ нет специальной технологии, поэтому предлагается использовать одну из тех, что были разработаны зарубежными учеными [198, 208].

Кроме того, в настоящее время в России не производятся диспергенты из отечественного сырья и на протяжении долгого времени не велось разработок в этом направлении.

Заключение: Проведенный обзор литературы выявляет множество актуальных проблем, связанных с аварийными разливами нефти и нефтепродуктов, их негативным воздействием на окружающую среду и жизнедеятельность человека. Эти проблемы подчеркивают необходимость разработки собственного решения, которое может обеспечить технологический суверенитет в решении подобных задач.

Так одним из возможных методов ЛАРН, является применение диспергентов. Но и сам метод не лишен недостатков.

Во-первых, недостатком является отсутствие универсальности диспергирующих композиций прошлых поколений. Они обладают высокой эффективностью только в узком интервале внешних условий. То есть, один состав эффективно работает на определенной нефти, но показывает существенное снижение показателя эффективности на другой. Также происходит и с изменением солености воды и температуры окружающей среды. Что вызывает необходимость проведения тщательных лабораторных испытаний перед их применением. В результате, чего происходит потеря времени и, как следствие, сужение окна возможности применения диспергентов.

Во-вторых, существует значительный риск вторичного загрязнения. Данный недостаток объясняется использованием в составах диспергирующих композиций эффективных, но в тоже время токсичных компонентов, которые после диспергирования нефти остаются в водной среде и оказывают токсичное воздействие на водную флору и фауну [210]. Например, диспергенты, допущенные к применению в РФ, в большинстве своем содержат ДОСС ($LD_{50} > 29$ мг/л) в качестве активной основы и монобутиловый эфир этиленгликоля (далее – МЭЭ) в качестве растворителя ($LD_{50} > 1474$ мг/л).

Существует обеспокоенность по поводу безопасности МЭЭ [209-212]. Колпин и соавторы [209] пишут о том, что несмотря на высокую биоразлагаемость, МЭЭ был обнаружен в различных водоемах при концентрациях при которых уже могут наблюдаться токсические эффекты на водные организмы, такие как снижение выживаемости и репродуктивной способности. Торо и соавторы [211] заключают о том, что МЭЭ может вызывать острые токсические эффекты уже при концентрациях от 10 до 100 мг/л, в зависимости от вида водного организма. А длительное воздействие даже более низких концентраций (менее 10 мг/л) может приводить к снижению роста и репродуктивной способности. Несинк и соавторы [212] приходят

к выводу, что при концентрациях от 1 мг/л, МЭЭ может снижать растворимости кислорода в воде, что критически важно для поддержания стабильности водной экосистемы.

В качестве растворителя возможно применение пропиленгликоля со значением LD50 >40613 мг/л, токсичность которого многократно ниже, чем у МЭЭ.

ДОСС относятся к классу среднетоксичных веществ [137], что увеличивает вероятность вторичного загрязнения, обусловленного токсичностью компонента. Согласно научным исследованиям [213-215], ДОСС проявляет значительную токсичность для водной флоры и фауны. Харвей и соавторы [213] в 1989 году провели исследование, целью которого было оценить влияние ДОСС на различные водные организмы, включая рыб и беспозвоночных. Результаты показали, что ДОСС может вызывать значительные нарушения в физиологических процессах и клеточных структурах, приводя к снижению выживаемости и репродуктивной способности водных организмов. Токсические эффекты проявляются даже при низких концентрациях. Позже в 1991 году Харвей и соавторы [214], объяснили негативный эффект физиологическим изменением мембраны клеток у тех организмов, которые подверглись воздействию ДОСС. Нарушения происходили и в случаях кратковременного воздействия малыми концентрациями. Пенагос и соавторы [215] в 2022 году подтвердили результаты исследований Харвея и также отметили крайне негативное воздействие ДОСС на морские организмы.

ДОСС как наиболее токсичный компонент активной основы современных диспергирующих составов, может быть заменен классом веществ – алкилполиглицозиды. Это класс неионные ПАВ растительного происхождения, которые состоят из глюкозы и жирных спиртов. Синтез ПАВ возможен из злаковых культур и масел растительного происхождения. Например, кокоглицозид обладает LD50 >500 мг/л, что позволяет отнести его к классу очень слабotoксичных веществ [137]. А высокая поверхностная активность данного класса веществ позволит увеличить эффективность конечного продукта исследований [216-218].

Таким образом, разработка универсального композиционного диспергента на основе поверхностно-активных веществ, обладающих низкой токсичностью, для ликвидации последствий нефтяных загрязнений морских акваторий при техногенных авариях и катастрофах на объектах нефтехимической отрасли является актуальной задачей и целью настоящей работы.

2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Объекты исследования

Объектами изучения диссертационной работы являются ПАВ, обладающие низким токсическим воздействием (по классификации [136] относятся к группам малотоксичных и очень слаботоксичных веществ) и высокой способностью к биоразложению (характеризующейся степенью разложения испытуемого вещества в окружающей среде, которая для легко биоразлагаемых веществ составляет более 60 мас.% за 28 дней [216]). Основные характеристики ПАВ приведены в таблице 2.1, характеристика токсичности и биodeградации исследуемых ПАВ представлена в таблице 2.2.

Эффективность процесса диспергирования зависит от характеристик нефти [152-154]. В связи с этим изучение эффективности исследуемых ПАВ и диспергирующей композиции проводилось на пяти образцах нефти, полученных с различных месторождений Российской Федерации. Исследуемые нефти охватывают широкий диапазон характеристик, что позволяет оценить их влияние на эффективность процесса диспергирования. Подробные характеристики исследуемых нефтей представлены в таблице 2.3.

Таблица 2.1 – Характеристики ПАВ и растворителей, используемых в работе

Название ПАВ По классификации INCI*	№ CAS	Основные характеристики, мас. %	Тип ПАВ
1	2	3	4
Каприлил/каприл глюкозиды	68515-73-1	Активная основа: 60 Вода: 40	Неионогенное
Лаурилглюкозид	110615-47-9	Активная основа: 50 Вода: 50	Неионогенное
Кокоглюкозид	68515-73-1	Активная основа: 60 Вода: 40.	Неионогенное
Каприлоил / Капроил Метил Глюкамид	1591782-62-5	Активная основа: 70 Вода: 30	Неионогенное
Монопальмитат сорбитана	26266-57-9	Активная основа: 100	Неионогенное
Монолаурат сорбитана	9005-64-5	Активная основа: 100	Неионогенное
Триолеат сорбитана	26266-58-0	Активная основа: 100	Неионогенное
Моноолеат сорбитана	1338-43-8	Активная основа: 100	Неионогенное
Полиоксиэтилен моноолеат сорбитана	9005-65-6	Активная основа: 100	Неионогенное
Диоктилсульфосукцинат натрия	577-11-7	Активная основа: 70 Вода: 30	Анионное
Пропиленгликоль	57-55-6	Активная основа: 99,5	—
Монобутиловый эфир этиленгликоля	111-76-2	Активная основа: 99	—

* INCI – Международная номенклатура косметических ингредиентов

Таблица 2.2 – Характеристика безопасности исследуемых ПАВ и растворителей

Название ПАВ	LD50*, мг/л [136]	Биодеградация** [71,219]	Классификация токсичности [137]
1	2	3	4
Каприлил/каприл глюкозиды	>126 мг/л, (OECD 203)	> 60 % / 28 дней, (OECD 301); Легко биоразлагается	Малотоксичное
Лаурилглюкозид	>126 мг/л, (OECD 203)	> 60 % / 28 дней, (OECD 301); Легко биоразлагается	Малотоксичное
Кокоглюкозид	>500 мг/л, (OECD 203)	> 99,4 % / 28 дней, (OECD 301); Легко биоразлагается	Очень слаботоксичное
Каприлоил / Капроил Метил Глюкамид	>100 мг/л, (OECD 203)	99% / 25 дней, (OECD 303A); Легко биоразлагается	Малотоксичное
Монопальмитат сорбитана	>1000 мг/л, (OECD 203)	> 60 % / 28 дней, (OECD 301); Легко биоразлагается	Очень слаботоксичное
Монолаурат сорбитана	>100 мг/л, (OECD 203)	> 60 % / 28 дней, (OECD 301); Легко биоразлагается	Малотоксичное
Триолеат сорбитана	>107 мг/л, (OECD 203)	88,9% / 28 дней, (OECD 301); Легко биоразлагается	Малотоксичное
Моноолеат сорбитана	>1000 мг/л, (OECD 203)	98,2 % / 28 дней, (OECD 301); Легко биоразлагается	Очень слаботоксичное
Полиоксиэтилен моноолеат сорбитана	>461 мг/л, (OECD 203)	62 % / 28 дней, (OECD 301); Легко биоразлагается	Малотоксичное
Диоктилсульфосукцинат натрия	>29 мг/л, (OECD 203)	90 % / 28 дней (OECD 301); Легко биоразлагается	Среднетоксичное
Пропиленгликоль	> 40613 мг/л, (OECD 203)	81,7 % / 28 дней (OECD 301F); Легко биоразлагается	Очень слаботоксичное
Монобутиловый эфир этиленгликоля	>1474 мг/л, (OECD 203)	90,4 % / 28 дней (OECD 301B); Легко биоразлагается	Очень слаботоксичное

*LD50 – средняя концентрация вещества, достижение которой приводит к гибели 50% испытуемой группы. **Биодеградация – процесс, при котором вещество разрушается в условиях окружающей среды под воздействием обитающих в ней микроорганизмов.

OECD 203 – тестирование, при котором рыбу подвергают воздействию тестируемого вещества в течение 96 часов. Случаи гибели регистрируются через 24, 48, 72 и 96 часов. Также определяется концентрация, которая вызывает гибель 50% испытуемой группы.

OECD 301 – тестирование исследуемого вещества на свойства биodeградации, путем его помещения в аэробные условия.

OECD 303 – тест на биodeградацию вещества с использованием установки активного ила, имитирующей условия окружающей среды.

Для оценки влияния плотности и вязкости нефтей исследовались нефти с различных месторождений Российской Федерации, обладающие разными плотностями, вязкостью и групповым составом. Нефти представлены в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Характеристики исследуемых нефтей

Месторождение	Плотность, г/см ³	Вязкость, мм ² /с	Содержание асфальтенов, %	Содержание смола, %	Содержание парафинов, %
<i>1</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>
Вернеколик-Еганское	0,808	3,57	0,93	20,11	2,37
Хохряковское	0,831	7,33	1,42	32,34	0,38
Правдинское	0,858	13,6	6,84	4,11	24,17
Нагорное (Турней)	0,896	54	3,95	29,1	19,12
Русское	0,939	522	1,17	10,20	21,87

2.2 Характеристика методов исследования

В работе применялись следующие методы исследований:

- очистка ПАВ при помощи лиофильной сушки (ГОСТ Р ИСО 13408-3-2011);
- определение кинематической вязкости нефтей (ГОСТ 33-2016);
- определение плотности нефтей (ГОСТ 3900-2022);
- определение межфазного натяжения ПАВ/ диспергирующей композиции;
- определение реологических характеристик межфазного слоя ПАВ/диспергирующей композиции;
- определение массовой доли асфальтенов в исследуемой нефти (ГОСТ 11851-2018);
- определение массовой доли смолистых веществ в исследуемой нефти (ГОСТ 11851-2018);
- определение содержания парафиновых углеводородов в исследуемой нефти (ГОСТ 11851-2018);
- определение диспергирующей способности ПАВ/композиций ПАВ лабораторным методом BFT (ASTM-F3251-21);
- определение диспергирующей способности композиций на ММУ.

2.2.1 Лиофильная сушка

Товарные формы ПАВ, использованные в работе, содержат в своем составе воду в качестве растворителя. Для дальнейшей работы с чистыми ПАВ применялся метод лиофильной сушки, позволяющий выделить из состава воду без потери активной основы. ПАВ, полученные после проведения лиофильной сушки, подвергались дальнейшему исследованию.

2.2.2 Определение межфазного натяжения

В представленной диссертационной работе определение межфазного натяжения исследуемых ПАВ проводилось при помощи оптического тензиометра Spinning Drop Tensiometer (далее - SDT) (KRUSS, Германия). Принцип работы тензиометра SDT представлен на рисунке 2.1.



Рисунок 2.1 – Принципиальная схема метода вращающейся капли

В капилляр, заполненный тяжелой фазой (водный раствор ПАВ), помещается капля легкой фазы. В работе в качестве модельной нефтяной среды был выбран толуол (химически чистый толуол подвергался многократной перегонке для удаления примесей и достижения табличных значений межфазного натяжения [220]). Далее капилляру придается вращение вдоль своей оси с определенной частотой. При частоте 0 Гц капля будет иметь форму шара. При увеличении частоты вращения (ω) молекулы межфазного слоя будут подвергаться воздействию центробежных сил, направленных перпендикулярно оси вращения капилляра. Силы межфазного натяжения равны (но точки приложения отличаются) центробежной силе, а молекулы в межфазном слое двигаются по определенной траектории с радиусом (r). Благодаря этому факту капля вытягивается вдоль оси вращения до достижения равновесия. Значение межфазного натяжения (σ), измеряемое тензиометром SDT, описывается выражением:

$$\sigma = kr^3 * \omega^2 * \Delta\rho, \quad (2.1)$$

где k – постоянная прибора, r – радиус вращающейся капли, ω – частота вращения капилляра, $\Delta\rho$ – разность плотностей фаз.

Выбор тензиометра SDT для определения межфазного натяжения исследуемых ПАВ объясняется следующими преимуществами:

- Определение межфазного натяжения методом отрыва кольца требует отстаивания раствора легкой и тяжелой фазы в состоянии покоя в течение длительного времени (12-24 часа), для установления равновесной концентрации ПАВ на поверхности раздела фаз. Применение метода вращающейся капли не требует длительной подготовки растворов для получения сопоставимых результатов исследования.
- Точность результатов при использовании метода кольца зависит от расположения кольца (ровно на межфазной границе двух фаз). Граница раздела определяется визуально. Применение тензиометра SDT не требует данной операции, что позволяет снизить риск ошибки.

2.2.3 Определение реологических характеристик межфазных слоев

ПАВ/ углеводород

Метод висящей капли является часто используемым методов для исследования реологических характеристик [221]. Исследование межфазной реологии основано на измерении вязкоупругих свойств адсорбционного слоя, образованного двумя фазами. Проводится методом осциллирующей висящей капли при помощи DSA 30 (KRUS).

Метод висящей капли основан на измерении профиля и размера капли, которая расположена на кончике иглы, находящейся во второй жидкости с другой плотностью. Суть метода заключается в определении профиля капли одной жидкости, взвешенной в другой жидкости, находящихся в механическом равновесии. Основным требованием является нахождение капли в гравитационном равновесии, при котором она вытягивается по направлению действия поверхностных сил [222]. Схематичное изображение капли представлено на рисунке 2.2.

Поверхностное натяжение пересчитывается через размер и форму капли через формулы Лапласа:

$$\sigma = \frac{\Delta P}{\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}}, \quad (2.2)$$

где σ - поверхностное натяжение, ΔP - разница давлений, которые действуют на конец капли и остальные точки ее контура, r_1 , r_2 – вертикальный и горизонтальный радиусы кривизны капли [223, 224].

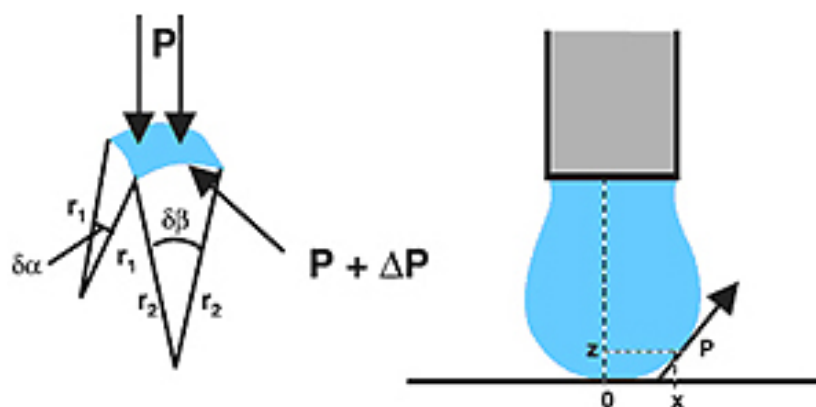


Рисунок 2.2 – Схематичное изображение висящей капли

Для определения комплексных динамических модулей E' и E'' проводятся измерения межфазного натяжения в динамическом режиме путем снятия капли, осциллирующей с некоторой постоянной частотой. Характеристики адсорбционного слоя рассчитываются путем изменения межфазного натяжения по формулам 2.3 – 2.5:

$$E_0 = \frac{d\sigma}{d\ln A}, \quad (2.3)$$

где E_0 - 2D модуль упругости; A – площадь межфазного слоя.

$$\eta_d = \frac{\Delta\sigma}{d\ln A/dt}, \quad (2.4)$$

где η_d - дилатационная вязкость.

$$E \times (\omega) = E'(\omega) + E''(\omega) = \frac{d\sigma(t)}{d\ln A_0}, \quad (2.5)$$

где E – комплексный модуль вязкости, E' – модуль упругости, E'' - модуль вязкости [224].

Для осцилляции капли были использованы синусоидальные колебания с периодом 5 с и амплитудой 0,5 1/с. Расчет необходимых параметров (модулей вязкости и упругости) проводился при помощи ПО (Fourier Analyser Software).

2.2.4 Определение кинематической вязкости нефтей

Определение кинематической вязкости исследуемых нефтей проводилось с использованием вискозиметра ВНЖ (Канон-Фенске-Опакв) в соответствии с методом описанным в ГОСТ 33–2000. Вискозиметр ВНЖ представлен на рисунке 2.3.

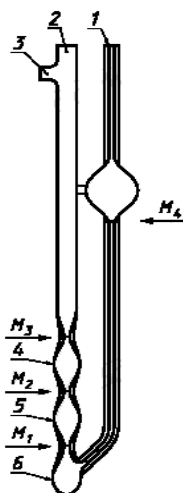


Рисунок 2.3 – Вискозиметр ВНЖ (Канон-Фенске-Опакв)

Кинематическую вязкость исследуемых нефтей (ν) в мм²/с вычисляем по формуле:

$$\nu = C * \tau, \quad (2.6)$$

где C – постоянная вискозиметра, мм²/с; τ – среднее арифметическое время истечения водного раствора ПАВ в вискозиметре, с.

Для получения истинного значения и получения сходимости результатов (τ) находили по среднеарифметическому значению трех измерений.

2.2.5 Определение плотности нефтей

Определение плотности исследуемых нефтей проводилось при помощи нефтенсиметров с различной шкалой предела измерений. Измерения проводились согласно ГОСТ 18995.1-73. За результат измерений принималось среднеарифметическое значение трех параллельных определений. На рисунке 2.4 представлена принципиальная схема нефтенсиметра для определения плотности нефти.

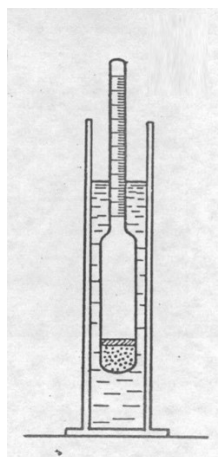


Рисунок 2.4 – Нефтенсиметр

Для приведения найденной плотности к стандартному значению ρ_4^{20} использовалась формула Менделеева:

$$\rho_4^{20} = \rho_4^t + \alpha * (t - 20), \quad (2.7)$$

где α - средняя температурная поправка к плотности на 1°C , ρ_4^t – относительная плотность нефти при температуре испытания, t – температура, при которой проводилось испытание.

2.2.6 Определение массовой доли асфальтенов в исследуемой нефти

Навеску нефти заливали гексаном в соотношении 1:40, перемешивали и оставляли в темном месте на 12 часов при комнатной температуре. По прошествию времени происходило осаждение асфальтенов. Их отделение от остального раствора происходило путем вакуумной фильтрации. Для этого через заранее взвешенный фильтр пропускали смесь гексана с органической частью нефти и выпавшими асфальтенами. Асфальтены на фильтре дополнительно промывали гексаном до тех пор, пока гексан не становился прозрачным. Фильтр с асфальтенами высушивали в сушильном шкафу при температуре 80°C до постоянной массы. На основе массы фильтра до и после фильтрации, находили массу асфальтенов. Массовую долю асфальтенов в нефти находили по отношению их массы и массы навески нефти, взятой для определения состава нефти.

2.2.7 Определение массовой доли смолистых веществ в исследуемой нефти

Для определения содержания смол, раствор гексана, оставшийся после определения содержания асфальтенов перегоняли до полного удаления растворителя. Оставшуюся навеску смешивали с силикагелем в соотношении 1:8 и оставляли на 8 часов. По прошествию 8 часов силикагель в патроне помещали в аппарат Сокслетта. Изначально была проведена экстракция гексаном для удаления углеводородов, содержащихся в патроне. Вторым этапом проводится экстракция смол при помощи четыреххлористого углерода. По завершению процесса экстракции, экстракт помещают в заранее взвешенную круглодонную колбу и проводят перегонку четыреххлористого углерода. Процесс перегонки продолжается до постоянной массы колбы. По разнице масс перегонной колбы находят массу смолистых веществ. Их массовую долю в нефти определяют относительно массы нефти, взятой для определения состава нефти.

2.2.8 Определение содержания парафиновых углеводородов в исследуемой нефти

Определение содержания парафинов в исследуемой нефти проведено методом карбамидной депарафинизации, основанным на образовании нерастворимого в углеводородах комплекса карбамида с парафинами нормального ряда. К навеске нефти, оставшейся после удаления асфальтенов и смол, добавляли растворитель – хлороформ в соотношении 1:1. Далее к

раствору добавляли карбамид в соотношении 1:4. После тщательного перемешивания добавляли изопропиловый спирт в 2,5 кратном количестве относительно карбамида. Спирт выступает в роли активатора реакции образования комплекса карбамида и парафинов. Полученный раствор непрерывно перемешивали в течение 1 часа при комнатной температуре. Далее при помощи вакуумного насоса и воронки Бюхнера проводилась фильтрация осадка (карбамида) от раствора. Осадок дополнительно промывался теплым гексаном (35 - 45°C) для удаления твердых углеводородов, которые могли осесть на холодных стенках воронки. Осадок высушивали в вытяжном шкафу до исчезновения запаха. Далее осадок разлагали 3 объемами теплой дистиллированной воды (55 - 65°C). После охлаждения ресторатора его помещали в делительную воронку и проводили экстракцию парафиновых углеводородов гексаном. Полученный экстракт термостатировали до температуры -40°C, что приводило к выпадению парафиновых углеводородов в осадок. Выпавшие парафиновые углеводороды отделяли от гексана путем фильтрации под вакуумом через заранее взвешенный фильтр. По разнице масс фильтров до и после фильтрации находили массу парафиновых углеводородов. Массовую долю парафиновых углеводородов находили относительно массы навески нефти, взятой для исследований ее состава.

2.2.9 Методика Baffled Flask Test (BFT) для определения эффективности диспергирования

Поскольку разливы нефти могут происходить в водах с различной соленостью для оценки эффективности ПАВ/диспергирующей композиции готовились модельные растворы морской воды с разной концентрацией солей: 10, 15, 25, 30, 35 г/л. В составе модельной воды используется дистиллированная вода и соли: NaCl, KCl, MgCl₂, CaCl₂, Na₂SO₄. Концентрация соли меняется в зависимости от испытания. Навески солей рассчитываются, исходя из следующего соотношения (формула 2.8 и таблица 2.4):

$$m = \omega * C, \quad (2.8)$$

где m – масса навески соли, г; ω – массовая доля соли; C – необходимая минерализация (г/л).

Таблица 2.4 – Соотношения для приготовления модельной морской воды

Соль	Масс. доли
1	2
NaCl	0,757
CaCl ₂	0,033
MgCl ₂	0,148
Na ₂ SO ₄	0,038
KCl	0,023

Оценка диспергирующей способности ПАВ/композиции ПАВ, в рамках диссертационной работы, проводились по методике ВФТ. Согласно этой методике, в первую очередь нужно приготовить стандартные растворы. Для этого в виалу добавляют последовательно 400 мкл нефти, 40 мкл диспергента и 3,6 мл дихлорметана. Далее содержимое виалы встряхивают до получения однородного раствора.

Для определения диспергирующей способности необходимо построить шеститочечную калибровочную зависимость. Для этого выполняется следующая процедура: в шесть делительных воронок объемом 250 мл приливают по 30 мл модельной минерализованной воды, затем добавляют 20, 50, 100, 150, 200, 300 мкл стандартного раствора. После из каждой смеси модельной морской воды и стандартного раствора трижды экстрагируют нефть и диспергент, используя по 5 мл дихлорметана, встряхивая каждый раз воронку в течение 2-х минут. После разделения двух фаз происходит слив нижнего слоя в виалу с плотной крышкой для предотвращения испарения. Затем, добавляя дихлорметан доводят общий объем экстракта до 20 мл. Полученные шесть экстрактов можно хранить при температуре 5°C не более 5 суток.

Следующий этап заключается в измерении оптической плотности экстракта при помощи спектрофотометра для количественного определения содержания нефти, которая перешла в объем экстракта. Измерения производят при длинах волн 340, 370, 400 нм.

Используя полученные значения, строят зависимость оптической плотности от длины волны и рассчитывают площадь под ней. Для нахождения площади применяют метод трапеций, применяя формулу (2.9):

$$\text{Area} = \frac{\text{Abs}_{340} + \text{Abs}_{370} * 30}{2} + \frac{\text{Abs}_{370} + \text{Abs}_{400} * 30}{2}, \quad (2.9)$$

где Abs_{340} , Abs_{370} , Abs_{400} - полученные значения оптической плотности экстрактов при длинах волн 340, 370, 400 нм соответственно.

Полученные значения площади (Area) наносят на график зависимости от концентрации нефти и используют для определения количества (мг) диспергированной нефти (ДН), значение которого находят по формуле (2):

$$\text{ДН} = \frac{A}{\text{tg}\alpha} * V_{\text{ДХМ}} * \frac{V_{\text{К}}}{V_{\text{Э}}}, \quad (2.10)$$

где $V_{\text{дхм}}$ – объем экстрагента (дихлорметан), мл;

$V_{\text{к}}$ – объем модельной морской воды в колбе, мл;

$V_{\text{э}}$ – объем модельной морской воды, отобранной для экстрагирования, мл;

tga – тангенс угла наклона калибровочной зависимости площади (Area) от концентрации нефти.

Для определения процентного содержания диспергированной нефти используют формулу (2.11):

$$\text{ДН}\% = \frac{\text{ДН}}{\rho_{\text{н}} V_{\text{н}}} * 100, \quad (2.11)$$

где $\rho_{\text{н}}$ – плотность исследуемой нефти, мг/мл;

$V_{\text{н}}$ – объем исследуемой нефти, мл.

Для оценки достоверности измерений определяли доверительный интервал получаемых значений диспергирующей эффективности с 95%-й вероятностью. 95%-й доверительный интервал означает, что истинное значение диспергирующей эффективности с вероятностью в 95% лежит в его пределах (границах). Границы доверительного интервала вычислялись по выборке из результатов четырех параллельных экспериментов. Если вычисленные границы доверительного интервала превышали 10% ($\pm 5\%$), то выборка отбраковывалась, а серия экспериментов выполнялась повторно.

С учетом нижней границы доверительного интервала с вероятностью 95%, окончательное значение эффективности диспергирования нефти оценивали с помощью выражения 2.12:

$$LCL_{95\text{Дэ}} = \text{ДЭ}\%_{\text{avr}} - (t_{n_{\text{дэ}}-2, 0.95} \times SE_{\text{ДЭavr}}), \quad (2.12)$$

где $\text{ДЭ}\%_{\text{avr}}$ – среднее значение результатов четырех параллельных измерений диспергирующей эффективности;

$t_{n_{\text{дэ}}-2, 0.95} = 2,44$ коэффициент Стьюдента при $P=0,95$.

$SE_{\text{ДЭavr}}$ – стандартная ошибка, рассчитанная с помощью 2.13:

$$SE_{\text{ДЭavr}} = \sqrt{\frac{s_{\text{Дэ}}^2}{n_{\text{дэ}}}}, \quad (2.13)$$

где $n_{\text{дэ}} = 4$, число параллельных экспериментов по определению диспергирующей эффективности.

$s_{\text{Дэ}}^2$ – стандартное отклонение, рассчитанное с помощью 2.14:

$$s_{\text{Дэ}}^2 = \frac{\sum_j^n (\text{ДЭ}\%_j - \text{ДЭ}\%_{\text{avr}})^2}{n_{\text{дэ}} - 1}, \quad (2.14)$$

Оценку эффективности диспергирования проводят с использованием модифицированной колбы для трипсинизации, которая оснащена носиком с целью отделения диспергированной нефти без затрагивания верхнего слоя. В колбу добавляют 150 мл модельной минерализованной воды.

Затем на поверхность морской воды наносят нефть в количестве 100 мкл и диспергент в количестве 1:10, 1:20, 1:30 в отношении к нефти. Колба встряхивается в орбитальном шейкере при 200 об/мин в течение 10 мин. По прошествии 10 мин после остановки шейкера необходимо слить 2 мл воды, 30 мл диспергированной нефти помещается в делительную воронку для экстракции дихлорметаном. Экстракцию проводят трижды, используют по 5 мл хлористого метилена, каждый раз встряхивая воронку в течение 2-х минут.

Концентрацию поглощенной нефти измеряют спектрофотометром при длинах волн 340, 370, 400 нм. Эффективность применения диспергента оценивается как отношение количества диспергированной нефти к общему количеству добавленной нефти с учетом естественной дисперсии, выраженное в процентах. Расчет проводится аналогично расчету эффективности шеститочечной калибровочной зависимости.

Для обеспечения достоверности полученных данных в методе BFT проводится статистическая обработка результатов. В расчет принимаются только те экспериментальные данные, относительная погрешность которых не превышает 5% при выполнении четырех параллельных экспериментов. Такой подход позволяет минимизировать влияние случайных ошибок и повысить точность выводов, что обеспечивает надежность полученных результатов.

2.2.10 Определение диспергирующей способности композиций на мезомасштабной установке

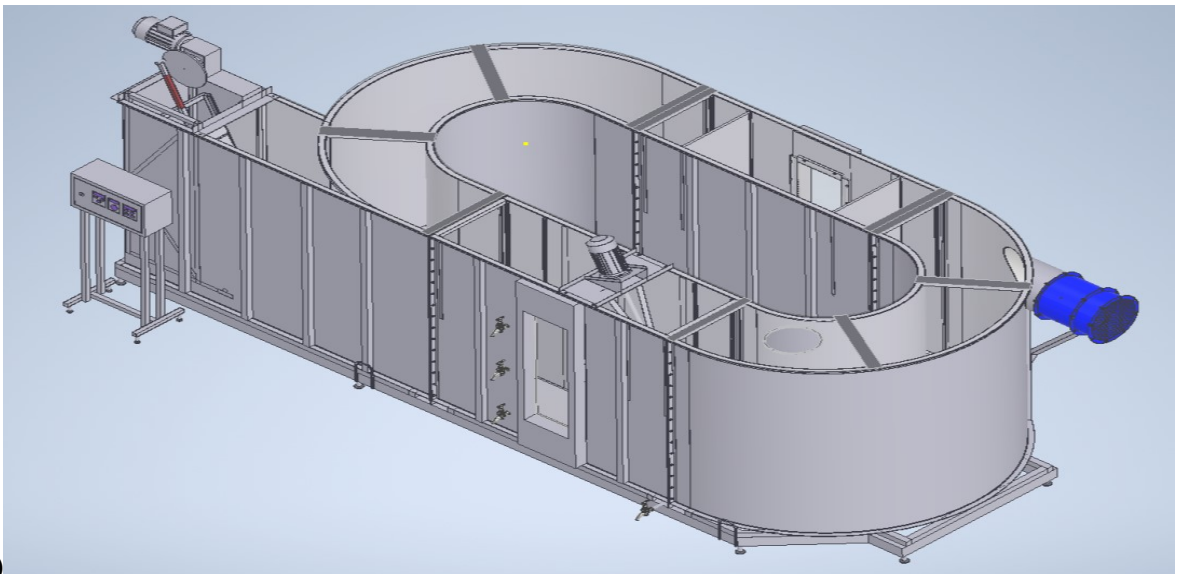
2.2.10.1 Характеристики установки

Мезомасштабная установка предназначена для моделирования процесса ЛАРН с применением диспергентов [225,226]. Установка представляет собой замкнутый канал шириной 0,5 м и высотой 1,5 м в сечении в форме эллипса. Габаритные размеры резервуара: длина - 4 м, ширина - 2 м, высота - 1,5 м. Установка рассчитана на заполнение водой в количестве до 5,5 м³.

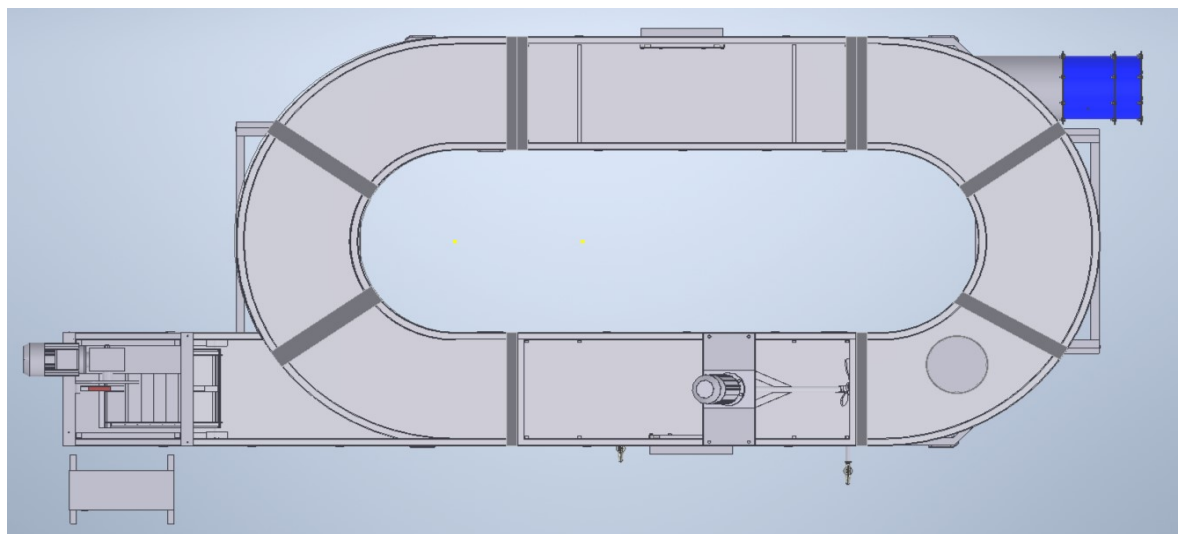
Фотографии мезомасштабной установки и схематичные изображения представлены на рисунке 2.5.



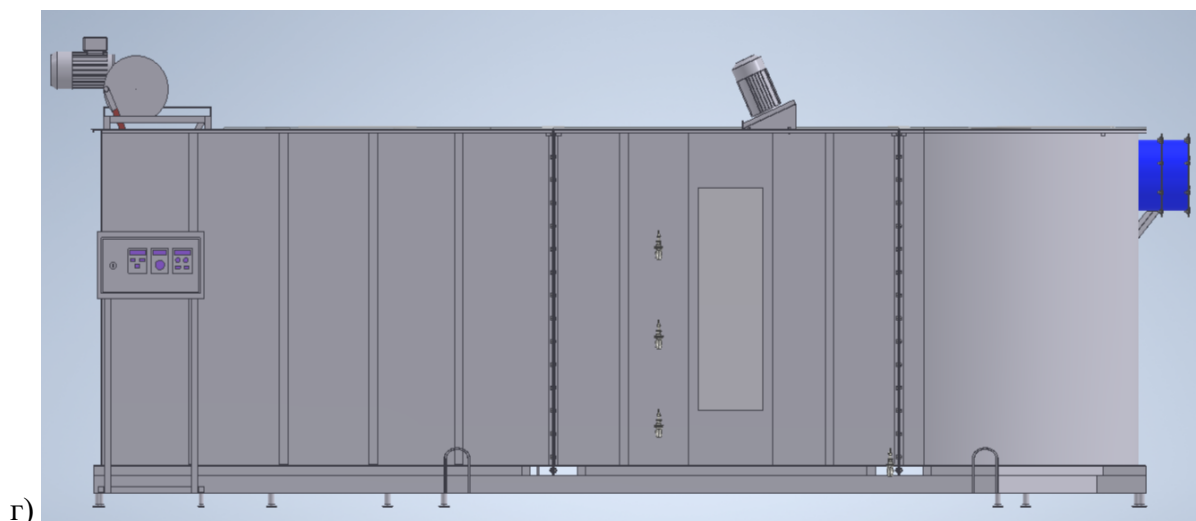
a)



b)



B)



г)

Рисунок 2.5 – Фотографии мезомасштабной установки: а) общее фото мезомасштабной установки, б) общий вид; в) вид сверху; г) вид сбоку

Мезомасштабная установка состоит из резервуара в виде замкнутого канала, изготовленного из листовой нержавеющей стали толщиной 2 мм. Резервуар установлен и закреплен на раме из стальных прокатных балок. Резервуар оборудован двумя смотровыми окнами в середине прямых участков (рисунок 2.6 а). Окна расположены вертикально по высоте емкости. Размеры окон - 1000х300 (мм), материал окон - триплекс стекло толщиной 12 мм.



а)



б)



в)



г)



д)

Рисунок 2.6 – Фотографии узлов мезомасштабной установки

Для отбора проб предусмотрены 3 крана на отметках 15 см от поверхности воды, 55 см от поверхности воды и 95 см от поверхности воды (рисунок 2.6 а).

Для моделирования волн на поверхности воды установка оборудована генератором волн (рисунок 2.6 б). Генератор волн представляет собой раму с пластинами, шарнирно закрепленными в глубине воды. Возвратно-поступательное движение раме передается через колесо, редуктор и электродвигатель. Есть возможность регулирования частоты волн регулированием частоты вращения вала электродвигателя. Рама для создания волн состоит из нескольких пластин-клапанов, чтобы движение воды происходило только в одном направлении.

Для моделирования течения воды в канале установка оснащена импеллером (рисунок 2.6 в), которая установлена в нижней части резервуара. Крутящий момент от электродвигателя к погруженному в воду импеллеру передается при помощи вала и углового редуктора. Имеется возможность регулирования частоты и направления вращения импеллера частотным преобразователем.

Поверхность резервуара закрывается при помощи крышки из листа оргстекла толщиной 7 мм.

Моделирование ветра на поверхности воды осуществляется воздушным вентилятором. Для выброса потока воздуха на крышке имеется фланец под гибкий гофрированный металлоулав (рисунок 2.6 г).

Резервуар оснащен дренажным штуцером для слива воды с подключенным к нему центробежным насосом для интенсификации процесса выгрузки воды (рисунок 2.6 д).

Мезомасштабная установка находится в термоизолированном помещении с регулируемой температурой в диапазоне от минус 5 до плюс 30 °С (рисунок 2.7 а).



Рисунок 2.7 – Фотографии узлов мезомасштабной установки

Для распыления диспергента предусмотрено распыляющее устройство с диаметром сопла 2,5 мм и объемом резервуара 600 мл. Давление, необходимое для распыления диспергента, создается при помощи компрессора FIAC FX 90 (рисунок 2.7 б).

Управление всеми двигателями установки осуществляется через пульт управления (рисунок 2.7 в), где размещены частотные преобразователи для регулирования частоты вращения каждого двигателя.

Также установка оборудована съемным блоком ультрафиолетовой лампы с мощностью 700 Вт (рисунок 2.7 г).

В таблице 2.5 представлены основные характеристики мезомасштабной установки для моделирования ЛАРН с применением диспергентов.

Таблица 2.5 - Характеристики мезомасштабной установки

№	Наименование характеристик мезомасштабной установки	Значение показателя
1	2	3
1.	Длина канала: - по внутренней стенке - по наружной стенке	7 м 10 м
2.	Ширина канала	0,5 м
3.	Высота слоя воды	1,1 м
4.	Рабочий объем резервуара	5,5 м ³
5.	Амплитуда генерируемых волн	0-15 см
6.	Скорость течения воды в канале	0-0,7 м/с
7.	Скорость потока воздуха на поверхности воды	0-6 м/с
8.	Мощность ультрафиолетовой лампы	700 Вт

Проведенные работы по определению погрешности и сходимости результатов испытаний на мезомасштабной установке выявили, что погрешность между параллельными 3 испытаниями не превышает 5%.

2.2.10.2 Методика проведения работ

Перед началом работ необходимо осмотреть установку, убедиться в исправности отдельных узлов, в чистоте внутренней поверхности емкости установки (в отсутствии нефти и мусора).

Сначала, заполняется емкость установки деионизированной водой в объеме 5,5 м³. Далее включается система поддержания температуры в помещении для достижения необходимой температуры.

В пульте управления включается погружной импеллер, для создания течения в канале. Частотный преобразователь устанавливается в положение «3», что соответствует скорости течения в канале 0,35 м/с. Далее открывается крышка из оргстекла и постепенно, небольшими порциями загружаются в воду минеральные соли для получения модельной морской воды заданной минерализации согласно плану работ (рисунок 2.8 а). Течение в емкости установки поддерживается до полного растворения минеральных солей. При растворении в воде солей происходит незначительное снижение температуры воды, в связи с этим после их полного растворения необходимо термостатировать мезомасштабную установку с водой до получения заданной температуры воды.



Рисунок 2.8 – Фотографии этапов проведения испытаний на мезомасштабной установке

При достижении необходимой температуры воды устанавливаются две перегородки в рабочей зоне установки (рисунок 2.8 б). Перегородки изолируют поверхность воды на прямом участке канала размером 1500 x 500 мм и площадью 0,75 м².

Далее после установки двух временных перегородок, осуществляется разлив нефти в количестве 3,7 л (рисунок 2.8 в). Объем нефти был выбран таким образом, чтобы соотношение разлитой нефти и воды в резервуаре соответствовало соотношению нефти и воды в стандартной методике BFT. При равномерном распределении разлитой нефти в рабочей зоне, площадью 0,75 м², образуется сплошная пленка нефти толщиной 5 мм.

Спустя 30 минут, на разлитую пленку нефти при помощи пульверизатора наносится расчетное количество испытуемого диспергента, согласно плану работ (рисунок 2.8 г). Расход диспергента и давление воздуха в компрессоре выбирается таким образом, чтобы диаметр образованных капель диспергента составлял 0,5-1,0 мм. При нанесении диспергента давление в

ресивере компрессора составляло 1,5 атм., при этом производительность пульверизатора по диспергенту составляла 0,15 л/мин.

Далее последовательно убираются перегородки, ограничивающие рабочую зону. После демонтажа перегородки со стороны генератора волн (на рисунке 2.8 б) на пульте управления устанавливаются требуемые значения интенсивности скорости течения воды, интенсивности образования волн и интенсивности скорости ветра на поверхности воды согласно плану работ и начинается процесс образования волн. Спустя несколько минут демонтируется вторая перегородка (на рисунке 2.8 г). Последовательный демонтаж перегородок предотвращает быстрое распространение пленки нефти по всей поверхности канала. Как правило, в случае применения диспергентов, в течение 0,5-1,0 мин. пленка нефти, обработанная диспергентом, полностью погружается в воду, и на поверхности практически не остается нефти. Однако в отсутствие диспергента (при моделировании естественного диспергирования) пленка нефти в полном объеме остается на поверхности воды.

Спустя 10 минут работы установки выключаются все узлы установки, и через 10 минут после установления покоя и отстоя отбираются пробы воды и визуально оценивается диспергирование нефти через смотровые окна установки. Производится фотографирование поверхности воды и объема воды через смотровое окно.

Отбор проб осуществляется поочередно, сверху вниз: 15 см от поверхности воды, 55 см от поверхности воды и 95 см от поверхности воды. Для отбора проб необходимо открыть требуемый кран на отбираемом уровне, слить 10 литров воды и, не останавливая поток воды, отобрать воду в чистую стеклянную вialу в количестве 50 мл (рисунок 2.8 д). Проба воды герметично закрывается и маркируется.

После отбора проб необходимо включить также все узлы установки с установленными исходными значениями. Отбор проб осуществляется также через 1 час, 2 часа и 3 часа после начала эксперимента. Перед каждым отбором проб необходимо остановить все узлы и в течение 10 минут осуществить отстой воды.

После отбора последней пробы установка выключается, выгружается вода через сливной штуцер в промежуточные емкости для сбора нефтезагрязненной воды.

Далее осуществляется промывка стенок и внутренних узлов установки углеводородным растворителем и водой из высоконапорного моющего устройства без использования моющих средств (рисунок 2.8 е).

Пробы воды передаются в лабораторию для оценки эффективности диспергирования нефти с применением спектрофотометра, согласно методике представленной в разделе 2.2.9.

3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1 Исследование диспергирующей способности ПАВ

На первом этапе был проведен скрининг объектов исследования с целью выбора наиболее эффективных образцов. Под эффективностью процесса диспергирования понимается отношение объема нефти, который после проведения процесса диспергирования погрузился в объем воды, к начальному объему нефти, находившемуся на поверхности воды в виде нефтяной пленки. Этот показатель позволяет количественно оценить результативность применения диспергентов при разных условиях протекания процесса. На данном этапе оценка эффективности ПАВ проводилась с использованием лабораторного метода BFT.

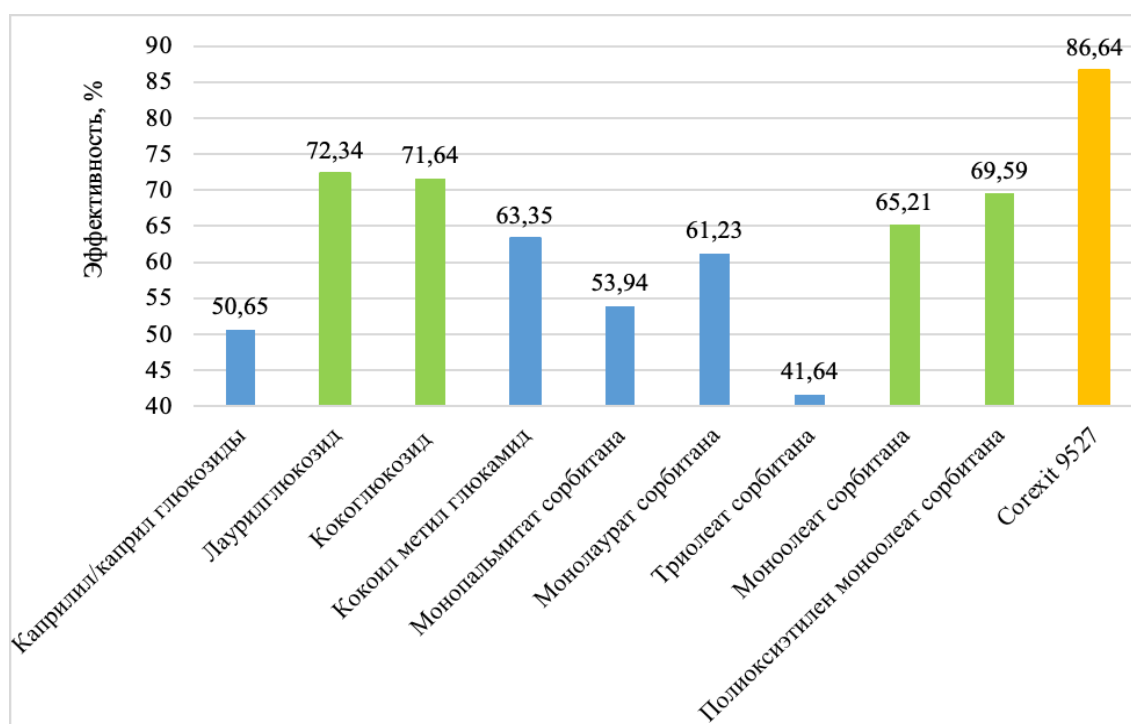


Рисунок 3.1 – Диспергирующая способность объектов исследования.

Условия проведения эксперимента: модельная морская вода с соленостью 35 г/л, температура воды 25°C, нефть - Верхнеколик-Еганского месторождения, плотностью 0,808 г/см³, вязкостью 3,57 мм²/с)

Как видно из рисунка 3.1, все ПАВ, кроме сорбитан триолеата показали значение эффективности выше минимально допустимого порога в 50±5% по методу BFT. Диспергирующая способность Corexit-9527 (наиболее распространенный промышленный диспергент) проверялась с целью определения значения эффективности, к которому должна стремиться диспергирующая способность объектов исследования.

Для дальнейших исследований были выбраны ПАВ показавшие наибольшую диспергирующую способность [227,228]. Это моноолеат сорбитана, полиоксиэтилен моноолеат сорбитана, кокоглюкозид и лаурилглюкозид.

Для подтверждения высокой эффективности отобранных ПАВ следующим этапом исследований стала оценка их диспергирующей способности при разных условиях окружающей среды, а также типа диспергируемой нефти.

Поскольку аварии, приводящие к разливам нефти, могут происходить в регионах с разными температурными условиями, существует необходимость в изучении зависимости диспергирующей способности ПАВ от температуры воды.

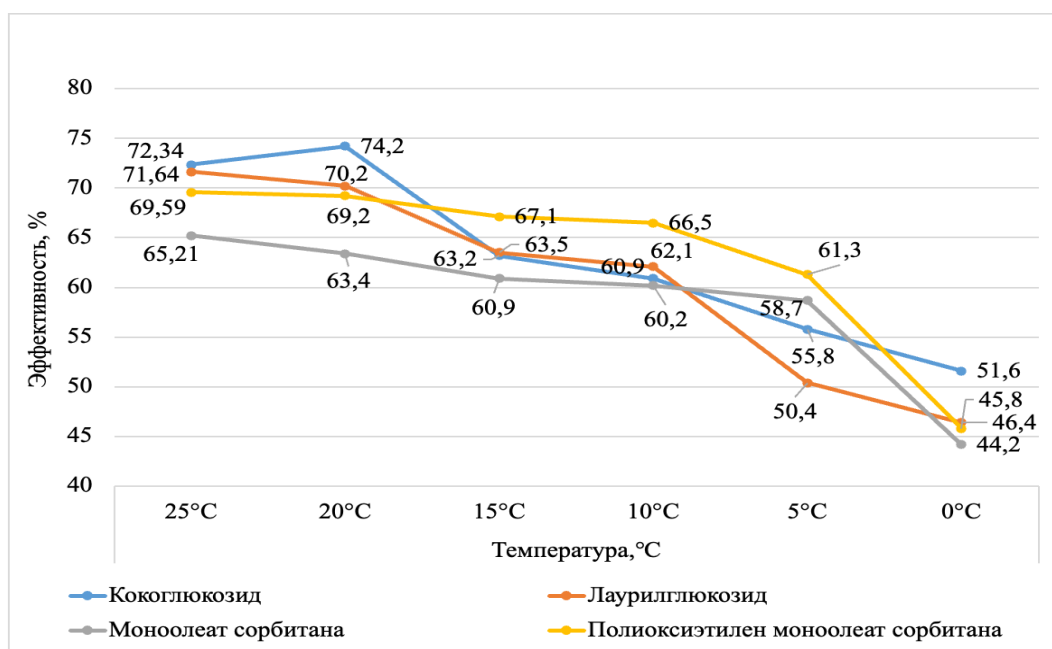


Рисунок 3.2 – Зависимость эффективности процесса диспергирования от температуры окружающей среды.

Условия проведения эксперимента: нефть Верхнеколик-Еганского месторождения с плотностью $0,808 \text{ г/см}^3$ и вязкостью $3,57 \text{ мм}^2/\text{с}$. Соленость воды 35 г/л

Из рисунка 3.2 видно, что с уменьшением температуры воды диспергирующая эффективность исследуемых ПАВ снижается [229]. Если при максимальной температуре испытаний, равной 25°C , эффективность диспергирования исследуемых ПАВ составляет не менее 65%, то при уменьшении температуры до 0°C значение данного показателя падает в среднем на 15% для всех ПАВ. Лаурилглюкозид, полиоксиэтилен моноолеат сорбитана и моноолеат сорбитана при температуре 0°C показывают диспергирующую способность немного ниже порогового значения в $50 \pm 5\%$. Полученные зависимости эффективности диспергирования от температуры воды представлены в работах [230, 232].

Также разливы нефти могут происходить в водах с различной соленостью, что может оказывать влияние на эффективность их ликвидации при помощи диспергентов. Используемый диапазон солености от 15 до 35 г/л охватывает значительную часть морских акваторий.

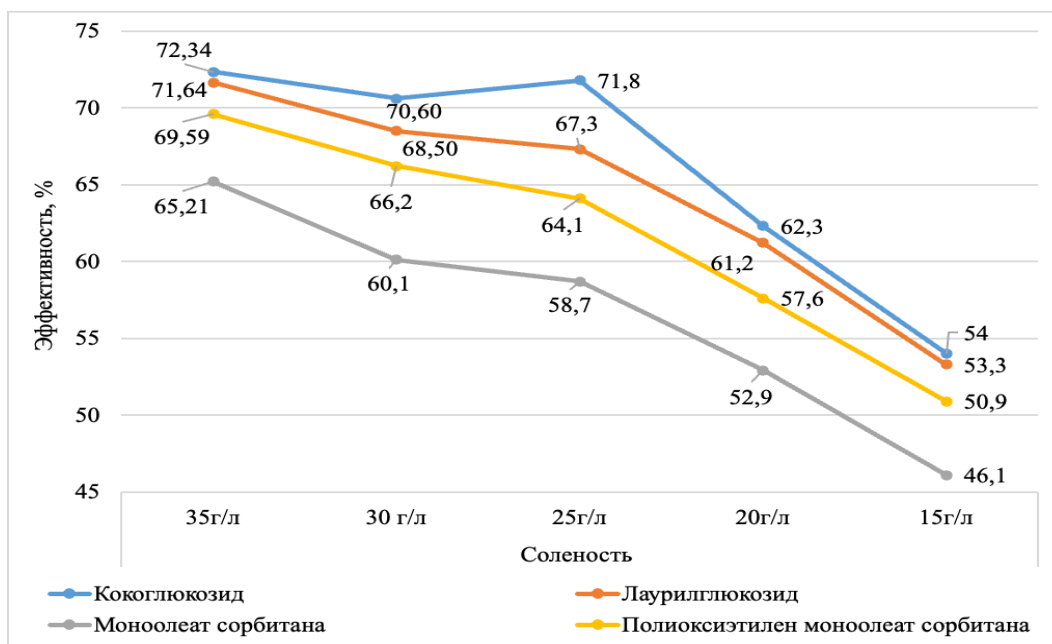


Рисунок 3.3 – Зависимость эффективности процесса диспергирования от солености воды

Условия проведения эксперимента: нефть Верхнеколик-Еганского месторождения с плотностью $0,808 \text{ г/см}^3$ и вязкостью $3,57 \text{ мм}^2/\text{с}$. Температура воды 25°C

Из рисунка 3.3 видно, что увеличение солености воды, в которой происходит процесс диспергирования, положительно сказывается на эффективности исследуемых ПАВ [233]. При минимальной солености воды, составляющей 15 г/л, все ПАВ проходят минимальный порог эффективности в $50 \pm 5\%$ согласно методу BFT.

Как было описано в разделе 1.5.1 свойства нефти оказывают сильное влияние на процесс ЛАРН. По этой причине у исследуемых ПАВ была проверена диспергирующая способность в отношении различных видов нефти. Характеристики использованных нефтей представлены в таблице 2.3.

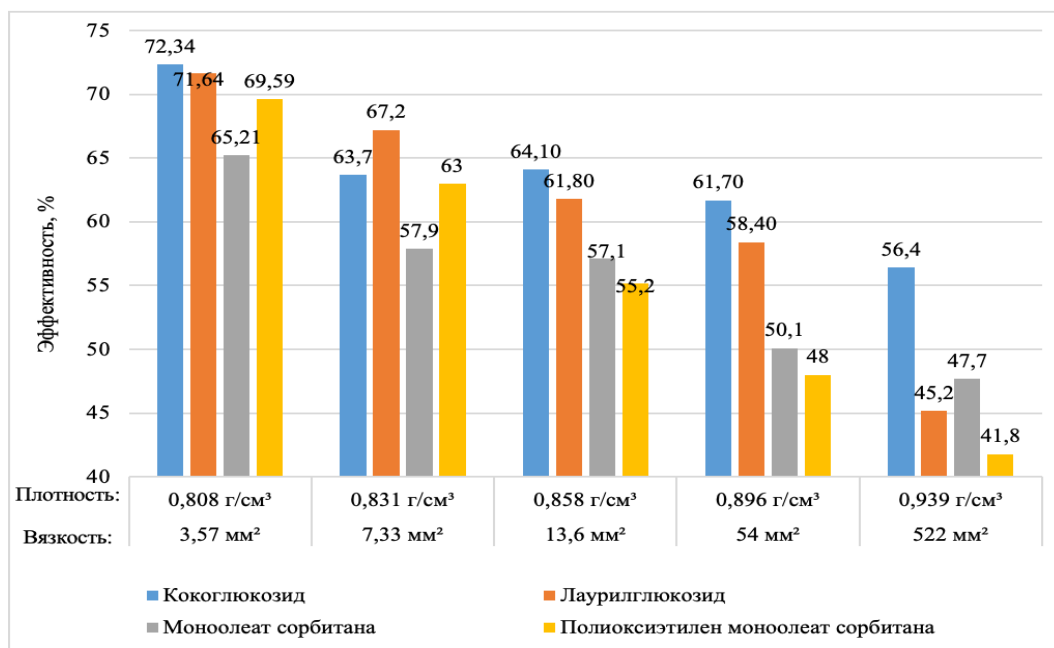


Рисунок 3.4 – Зависимость эффективности процесса диспергирования от типа нефти.

Условия проведения эксперимента: солёность воды 35 г/л, температура воды 25°C

Из рисунка 3.4 видно, что плотность и вязкость нефти оказывают более существенное влияние на эффективность процесса диспергирования, чем изменение солёности и температуры воды. Все исследуемые ПАВ показывают заметное снижение диспергирующей способности при разрушении битуминозной нефти Русского месторождения (плотность – 0,939 г/см³ и вязкость – 522 мм²/с) [232]. При этом, полиоксиэтилен моноолеат сорбитана демонстрирует наибольшее снижение эффективности при увеличении плотности и вязкости нефти.

Исследуемые ПАВ хоть и показывают снижение диспергирующих свойств при уменьшении температуры и солёности воды (рисунок 3.2, 3.3), а также при увеличении плотности и вязкости нефти (рисунок 3.4), однако, в большей части исследуемых условий диспергирующая способность ПАВ находится выше минимального предела в 50±5%. Исключением является диспергирование битуминозных нефтей и низкая температура воды.

Как показано на рисунке 3.1, диспергирующая способность исследованных ПАВ существенно ниже эффективности Corexit 9527. В связи с этим, дальнейшая работа была направлена на разработку композиции с целью повышения диспергирующей эффективности ПАВ.

3.2 Разработка диспергирующих композиций

Ранее было показано, что исследованные ПАВ имеют схожую диспергирующую эффективность, которая варьируется от 50 до 70% в зависимости от условий проведения

эксперимента. На данном этапе исследований существует задача увеличить диспергирующую способность ПАВ, путем составления их синергетических композиций.

При составлении композиций руководствовались литературными данными [224], согласно которым наибольшую диспергирующую эффективность демонстрируют композиции ПАВ, отвечающие следующим двум условиям.

Во-первых, ранее было показано [224], что максимальную диспергирующую способность демонстрируют композиции ПАВ со значением ГЛБ в диапазоне от 9 до 13. При данном значении ГЛБ наблюдается оптимальный баланс гидрофильных и липофильных свойств ПАВ, в результате чего значительно снижается межфазное натяжение и стабилизируются капли нефти в воде. Таким образом, композиции ПАВ с ГЛБ от 9 до 13 являются наиболее подходящими для использования в составах диспергентов для ликвидации разливов нефти в морской воде. Данное предположение хорошо согласуется с основными принципами образования эмульсий описанными Валстром [235].

Во-вторых известно, что наибольшая стабильность эмульсии нефть в воде достигается в случае применения композиции ПАВ с ГЛБ 9-13, полученной в результате смешения ПАВ с существенной разницей в значении ГЛБ, в 7-11 единиц. Только при комбинации ПАВ с высокими и низкими НЛВ получается синергетический эффект, благодаря которому достигается стабилизация эмульсии. В результате того, что более гидрофобная часть композиции растворяется в нефти, а гидрофильная в воде, происходит образование более прочного адсорбционного слоя. Такой слой снижает межфазное натяжение и стабилизирует капли нефти, предотвращая их коалесценцию [236].

Рисунок 3.5 демонстрирует эффективность диспергирования нефти композициями с разными значениями ГЛБ, составленными из алкилсорбитанов.

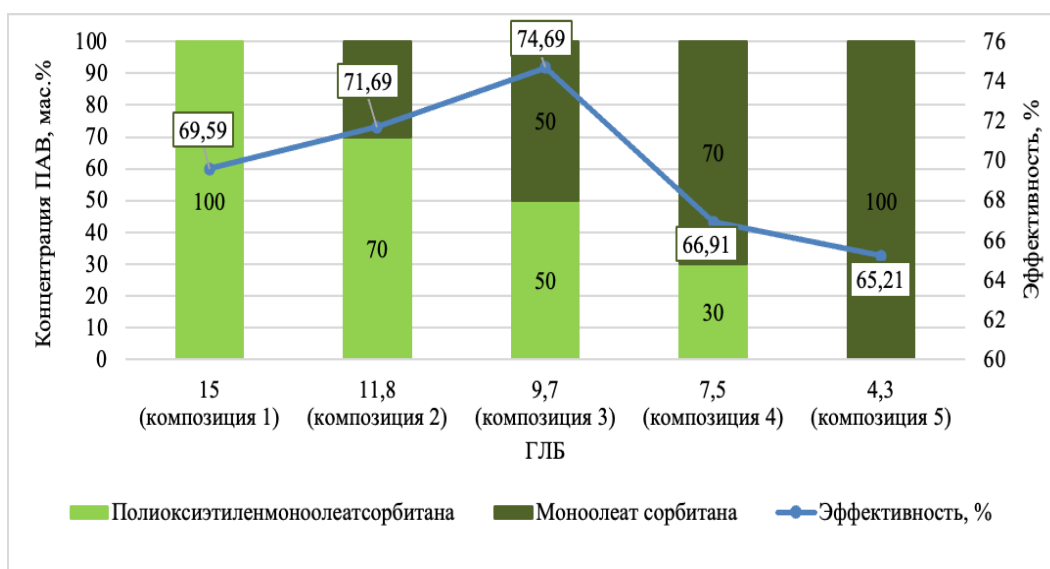


Рисунок 3.5 – Диспергирующая способность моноолеат сорбитана и полиоксиэтилен моноолеат сорбитана в разных соотношениях.

Условия проведения эксперимента: модельная морская вода с соленостью 35 г/л, температура воды 25°C, нефть - Верхнеколик-Еганского месторождения с плотностью 0,808 г/см³ и вязкостью 3,57 мм²/с. Растворитель – пропиленгликоль в количестве 50 мас.%. Метод исследования – BFT

Как видно (рисунок 3.5) наибольшая диспергирующая способность смеси моноолеат сорбитана и полиоксиэтилен моноолеат сорбитана достигается при значении ГЛБ 9,7 (композиция 3). По-видимому, именно в данной композиции достигается оптимальный баланс между гидрофильными и липофильными свойствами ПАВ, что обеспечивает максимальную стабилизацию капель нефти и высокую диспергирующую способность. Это подтверждается значением эффективности, равным 74,69%. Полученный результат хорошо согласуется с двумя основными условиями высокой диспергирующей эффективности композиций ПАВ [234, 227].

Дальнейшая работа по составлению композиции была направлена на поиск оптимальных соотношений между алкилсорбитанами и алкилполиглюкозадами.

На рисунке 3.6 представлены составленные диспергирующие композиции. Во всех композициях в качестве растворителя используется пропиленгликоль с концентрацией 35 мас.%. Видно (рисунок 3.6), что введение в диспергирующую композицию алкилглюкозидов до 15 мас.% оказывает положительный эффект. Для композиции 6 (ГЛБ 10,3), содержащей в себе 15 мас.% кокоглюкозида удается добиться эффективности в 86,81 %, что превосходит образец сравнения - Corexit 9527. Композиция 5 (ГЛБ 10,5) на основе лаурилглюкозида также показывает рост эффективности, но более низкий чем у композиции 5 – 82,77 %. Дальнейшее увеличение

концентрации алкилгликозидов до 45 мас.% приводит к снижению диспергирующей эффективности композиций.

Таким образом, наибольшая диспергирующая эффективность достигается при значении ГЛБ около 10,3 (композиция 6) с эффективностью 86,81%. Это связано с оптимальным балансом гидрофильных и липофильных свойств, способствующим стабильной дисперсии капель нефти в водной среде. Композиции с ГЛБ ниже 10 и выше 11 демонстрируют снижение эффективности, что подтверждает важность подбора правильного баланса ПАВ для максимальной эффективности диспергирования. Результат составления диспергирующей композиции полностью вписываются в опыт предыдущих исследований [234-237].

Методика BFT предполагает отстаивание образца в течение 10 минут перед замером диспергирующей эффективности. Это сделано для того, чтобы предотвратить получение завышенного значения эффективности из-за попадания непродиспергированной нефти в пробоотборник в нижней части колбы. Крупные капли нефти могут находиться в нижних слоях воды сразу после процесса перемешивания, а с течением времени (по прошествию 10 минут) они поднимаются на поверхность. Поскольку условия проведения были одинаковы, то можно предположить, что подобранная смесь ПАВ не позволяет продиспергированной нефти подниматься на поверхность и образовывать на поверхности воды пленку.

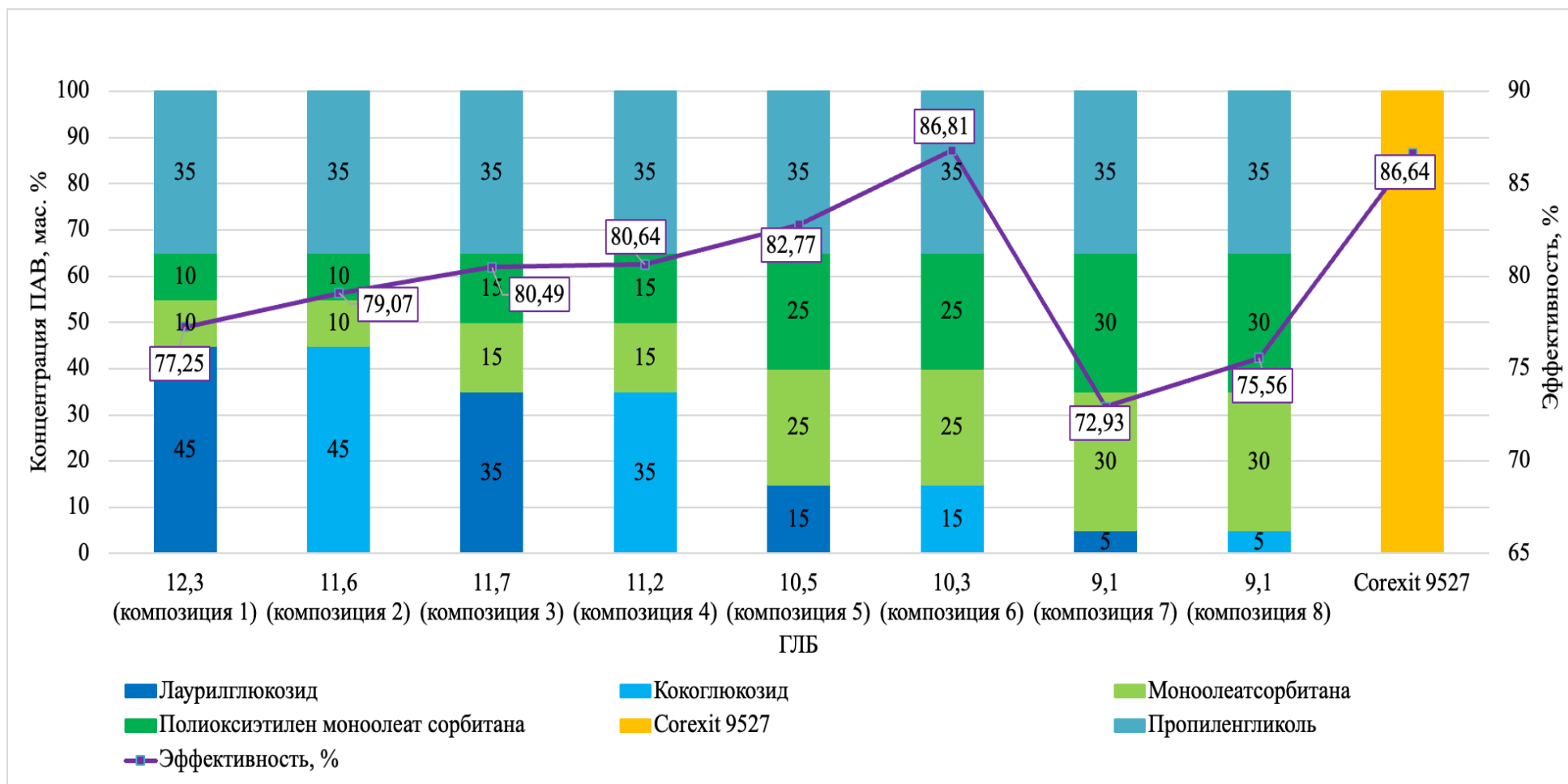


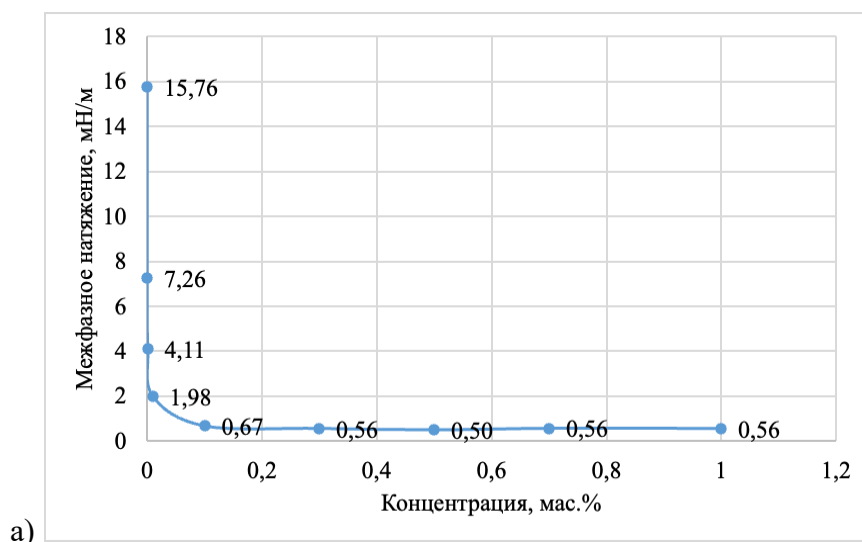
Рисунок 3.6 – Состав диспергирующих композиций.

Условия проведения эксперимента: модельная морская вода с соленостью 35 г/л, температура воды 25°C, нефть Верхнеколик-Еганского месторождения с плотностью 0,808 г/см³ и вязкостью 3,57 мм²/с

3.2.1 Исследование поверхностной активности диспергирующей композиции

Одной из важнейших характеристик диспергирующей композиции, а также ПАВ, входящих в ее состав, является поверхностная активность. Например, в работе [238] делается вывод, что ПАВ с более низким межфазным натяжением могут быть более эффективными при диспергировании нефти. Также авторы [228] отмечают ряд факторов, способных приводить к ухудшению диспергирующих свойств даже у ПАВ с крайне низким значением межфазного натяжения. К таким факторам относится: изменение межфазного натяжения во времени, вызванное десорбцией ПАВ с межфазной границы, а также индивидуальную способность различных компонентов нефти к замедлению адсорбции диспергента в системе нефть-вода, что приводит к снижению его эффективности.

В настоящей работе также проводилось исследование межфазного натяжения отобранных ПАВ, определялась их критическая концентрация мицеллообразования (далее – ККМ) и поверхностная активность. Межфазное натяжение является стягивающей силой, минимизирующей площадь поверхности раздела между каплями разной плотности, например нефтью и водой. Крупные капли имеют меньшую площадь поверхности по отношению к единице объема нефти, чем капли меньшего размера [138]. В результате добавления ПАВ на границе двух фаз образуется адсорбционный слой из их молекул, что снижает межфазное натяжение и позволяет каплям разделяться с образованием эмульсии. Результаты измерений межфазного натяжения представлены на рисунке 3.7.



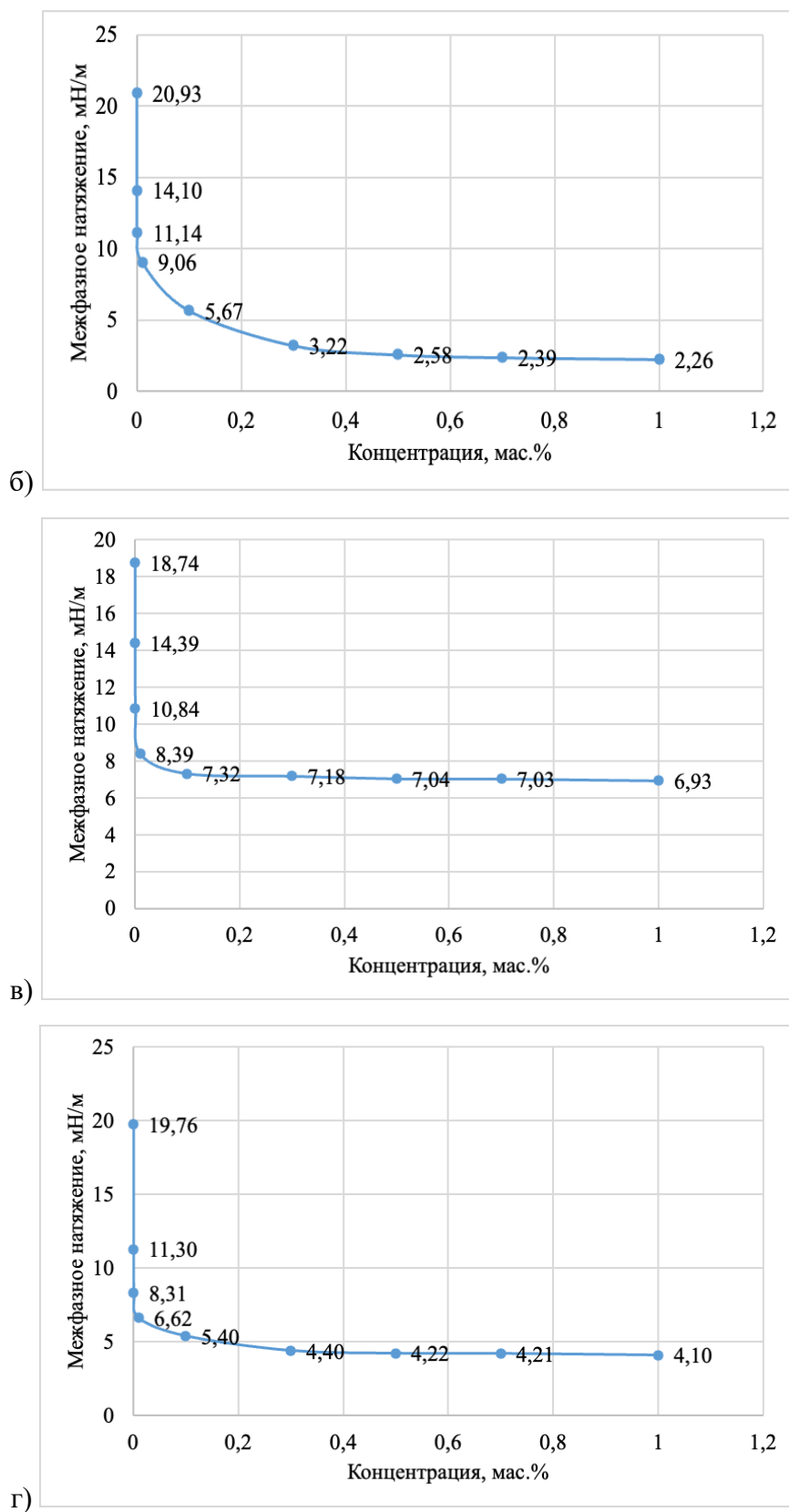


Рисунок 3.7 – Исследование поверхностной активности

а) Композиция №6, б) Полиоксиэтилен моноолеат сорбитана, в) Моноолеат сорбитана,
г) Кокоглюкозид

Исследование проводилось при температуре 25°C

На рисунке 3.7 точки являются средним значением измерения межфазного натяжения для пяти последовательных экспериментов с интервалом в 1 секунду. Для системы толуол – вода без добавления ПАВ значение межфазного натяжения составляет 36,1 мН/м.

По мере увеличения концентрации ПАВ с 0,00001 мас.% до 1 мас.%, происходит снижение межфазного натяжения. В определенной точке (индивидуальной для всех исследуемых ПАВ) происходит выход значения межфазного натяжения на плато, то есть при дальнейшем росте концентрации ПАВ значение межфазного натяжения перестает меняться. Момент выхода межфазного натяжения на плато, является точкой ККМ. Найденные значения ККМ представлены в таблице 3.1

Также для исследуемых ПАВ была рассчитана поверхностная активность по формуле 3.1.

$$g = \frac{\sigma_0 - \sigma_{\text{ККМ}}}{\text{ККМ}}, \quad (3.1)$$

где σ_0 - межфазное натяжение чистого толуола на границе с дистиллированной водой (50 мН/м), $\sigma_{\text{ККМ}}$ - поверхностное натяжение растворителя в точке ККМ, ККМ – критическая концентрация мицеллообразования, рассчитанная по графику межфазного натяжения. Результаты поверхностной активности исследуемых ПАВ представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Поверхностная активность и ККМ исследуемых ПАВ

Название ПАВ	ККМ, мас.%	$\sigma_{\text{ККМ}}$	Поверхностная активность, мН/м
1	2	3	4
Композиция №6	0,08	0,7	491,25
Моноолеат сорбитана	0,1	7,32	326,8
Полиоксиэтилен моноолеат сорбитана	0,47	3	78,72
Кокоглюкозид	0,1	5,4	346

Из таблицы видно, что разработанная композиция обладает наименьшим значением ККМ и соответственно наибольшей поверхностной активностью, что говорит о синергии между ее компонентами.

При сравнении значений поверхностной активности с результатами диспергирующей способности (рисунок 3.1) мы видим корреляцию. Композиция №6 показывает диспергирующую эффективность 86,81 % (рисунок 3.6), при наибольшей поверхностной активности равной 491,25 мН/м. Рост поверхностной активности композиции и как следствие ее диспергирующей эффективности объясняется синергизмом между компонентами состава.

С целью более глубокого понимания механизма диспергирования, проводилось исследование свойств образующихся адсорбционных слоев при использовании созданной композиции №6.

3.2.2 Определение динамических модулей упругости и вязкости

Важной характеристикой адсорбционного слоя ПАВ на границе раздела фаз, являются его реологические свойства. В настоящей работе были определены модули вязкости (далее – G^I) и упругости (далее – G^{II}) межфазных слоев на границе вода-толуол при добавлении исследуемых ПАВ. Данная система использовалась в качестве модельной, измерения проводились в динамическом режиме с применением осциллирующего модуля (рисунки 3.8 и 3.9).

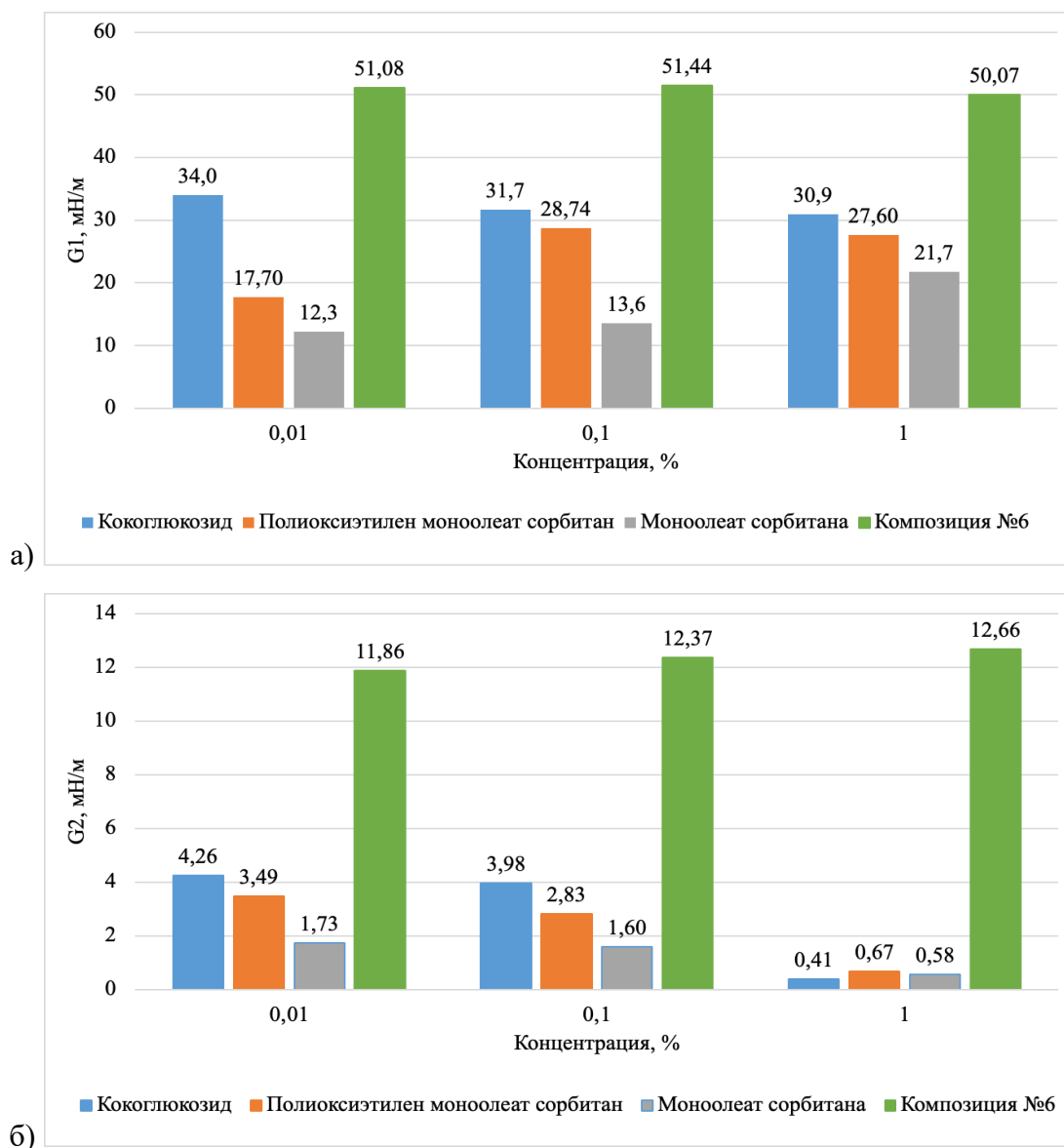


Рисунок 3.8 – Изменение G^I (а) и G^{II} (б) в зависимости от концентрации объектов исследования.

Условия осцилляционного режима: амплитуда колебаний – 0,1, период колебаний 10 секунд, что равно 0,1 Hz

Значение модуля упругости во всех измерениях превышает значение модуля вязкости. Это свидетельствует о том, что данные адсорбционные слои обладают выраженными упругими

свойствами. Эта характеристика адсорбционного слоя указывает на его способность поглощать и возвращать значительное количество энергии, воздействующей на него, без разрушения своей структуры. Следовательно, ПАВ входящие в состав композиции и сама композиция, создают более стабильную эмульсию. Образование упругого адсорбционного слоя характеризует его возросшую механическую прочность. Данный фактор приводит к снижению протекания процессов коалиценции капель диспергированной нефти, как следствие, к росту диспергирующей эффективности композиции [231].

Повышенные значения модуля упругости и модуля вязкости у композиции по сравнению с индивидуальными ПАВ, входящими в ее состав, могут свидетельствовать о наличии синергетического эффекта. Этот эффект объясняется взаимодействием компонентов композиции, обусловленным их совместным расположением на границе раздела фаз (рисунок 3.9).

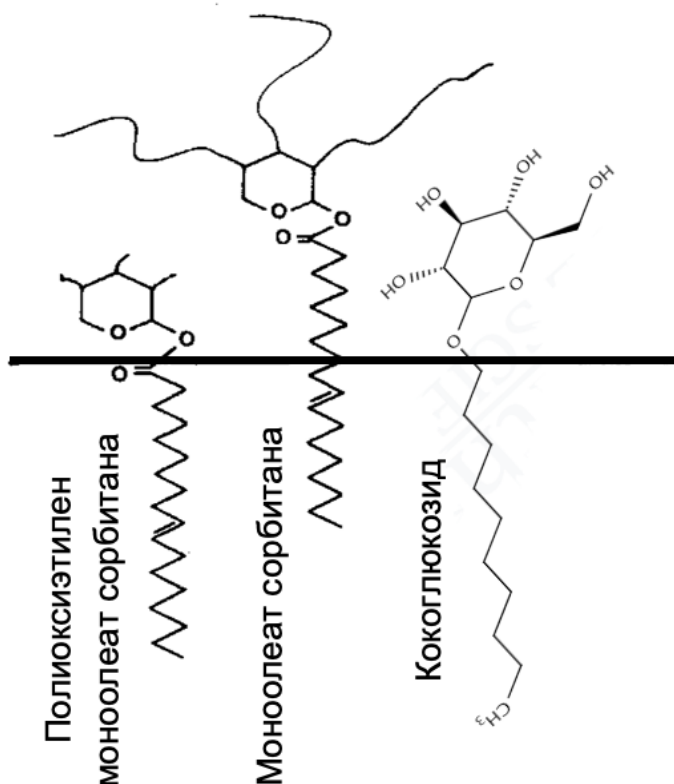


Рисунок 3.9 – Предположительная ориентация молекул входящих в диспергирующую композицию на границе раздела нефть/вода

Монолеат сорбитана и его производное, полиоксиэтилен монолеат сорбитана, обладают длинными углеводородными хвостами, которые улучшают их растворимость в нефти. Строение молекул этих ПАВ способствуют надежной адсорбции на поверхности капель нефти, формируя барьер, предотвращающий их коалесценцию. Присутствие оксиэтиленовых звеньев в

полиоксиэтилен монолеате сорбитане способствует растворению данного ПАВ в системе, что приводит к более равномерному распределению ПАВ на границе вода-нефть и улучшает устойчивость всей структуры. Кокогликозид также вносит важный вклад в стабилизацию образующейся эмульсии. Благодаря наличию «массивной» головной группы кокогликозид придает адсорбционному слою дополнительную жесткость и прочность, что делает его менее подверженным деформации. Это, в свою очередь, способствует созданию надежного барьера, предотвращающего слияние капель нефти, тем самым стабилизируя эмульсию.

Таким образом, сочетание длинных гидрофобных хвостов сорбитановых эфиров, полиоксиэтиленовых фрагментов и полисахаридной головки кокогликозида обеспечивает комплексное воздействие на систему, формируя плотный и жесткий адсорбционный слой. Этот слой играет важную роль в стабилизации эмульсионной системы, предотвращая коалесценцию и продлевая срок существования эмульсии.

Представленные выводы дают представление о механизме стабилизации эмульсии и позволяют провести сравнительный анализ не только диспергирующих, но и стабилизирующих свойств диспергентов в будущем.

3.3 Оценка диспергирующих свойств разработанной композиции

Оценка влияния факторов окружающей среды на эффективность диспергирования разработанной композиции в лабораторных условиях является важным этапом исследований. Лабораторные тесты позволяют тщательно изучить поведение диспергента при различных условиях, таких как температура и соленость воды, соотношение диспергент:нефть, изменение типа диспергируемой нефти обеспечивая высокую точность результатов при относительно низких затратах. Что дает возможность оперативно внести корректировки в состав и технологию применения композиции, обеспечивая ее оптимальную работоспособность в реальных условиях эксплуатации.

3.3.1 Влияние температуры окружающей среды на эффективность диспергирующей композиции

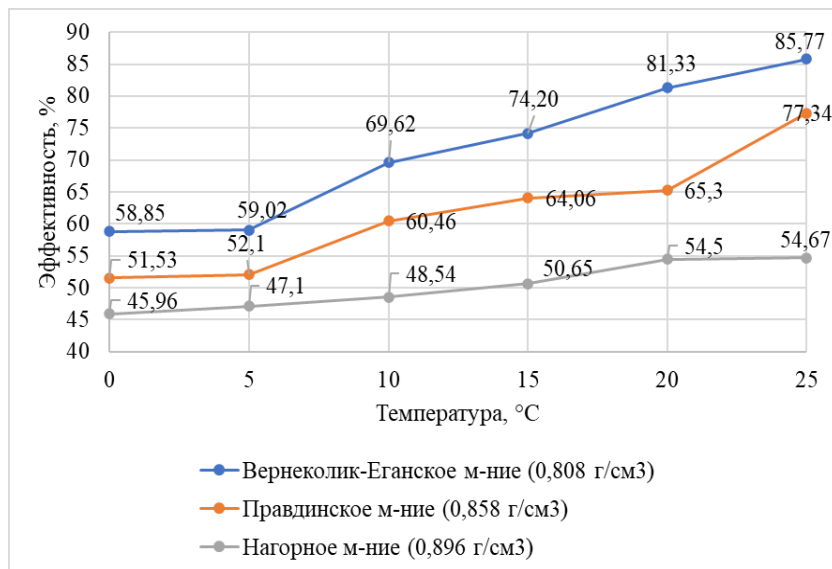


Рисунок 3.10 – Влияние температуры окружающей среды на эффективность диспергирующей композиции.

Условия проведения эксперимента: нефть Верхнеколик-Еганского месторождения (плотность - $0,808 \text{ г/см}^3$, вязкость - $3,57 \text{ мм}^2/\text{с}$), Правдинского месторождения (плотность - $0,858 \text{ г/см}^3$, вязкость - $13,6 \text{ мм}^2/\text{с}$), Нагорного месторождения (плотность - $0,896 \text{ г/см}^3$, вязкость - $54 \text{ мм}^2/\text{с}$). Соленость воды 35 г/л , отношение диспергент:нефть (далее – ОДН) – $1:10$, температурный интервал от 0 до 25°C с шагом в 5°C

Литературный анализ влияния температуры на эффективность работы диспергентов говорит о ее многофакторном влиянии на процесс [168,174]. Некоторые авторы подтверждают прямое влияние температуры на работу диспергентов [165, 167], другие отмечают косвенное влияние через изменение характеристик диспергируемой нефти и воды [164, 168, 173]. Но многие сходятся в том, что температурный режим применения диспергирующих составов является определяющим фактором эффективности [164, 169]. Были проведены исследования с целью получения представления об эффективности работы разработанной композиции в различных температурных условиях.

Как показано на рисунке 3.10, эффективность повышается с увеличением температуры и достигает наибольшего значения при 25°C . Повышение температуры оказывает комплексное влияние на эффективность диспергирования нефти, что значительно проявляется для легких нефтей с низкой плотностью и вязкостью. По мере увеличения температуры наблюдается снижение вязкости нефти и улучшение растворимости ПАВ в воде, что позволяет молекулам

ПАВ быстрее достигать границы раздела фаз и снижать межфазное натяжение. Например, нефть Верхнеколик-Еганского месторождения (плотность – $0,808 \text{ г/см}^3$, вязкость – $3,57 \text{ мм}^2/\text{с}$) демонстрирует значительный рост эффективности диспергирования — с 58,85% при 0°C до 85,77% при 25°C . Это указывает на высокую чувствительность данного типа нефти на изменение процесса диспергирования в условиях смены температурного режима.

Для нефтей средней плотности, таких как нефть из Правдинского месторождения (плотность - $0,858 \text{ г/см}^3$, вязкость - $13,6 \text{ мм}^2/\text{с}$), повышение температуры также способствует улучшению эффективности, но в меньшей степени. В этом случае эффективность увеличивается с 51,53% при 0°C до 77,34% при 25°C , что свидетельствует о более слабой зависимости от температуры по сравнению с легкой нефтью.

Наибольшие ограничения в диспергировании наблюдаются у нефти с высокой плотностью, полученной с Нагорного месторождения (плотность - $0,896 \text{ г/см}^3$, вязкость - $54 \text{ мм}^2/\text{с}$), где эффективность растет с 45,96% до 54,67% при изменении температуры от 0°C до 25°C . Это показывает, что для высокоплотных нефтей даже значительное повышение температуры не дает существенного снижения вязкости, и, следовательно, не оказывает большого влияния на процесс диспергирования. Вязкость остается слишком высокой, что ограничивает способность диспергентов к созданию мелких стабильных капель нефти и делает процесс диспергирования менее эффективным.

Таким образом, температура является важным фактором при оценке возможности диспергирования нефтей, особенно в случае с легкими и нефтями средней плотности, где ее повышение значительно улучшает эффективность. Однако для более плотных нефтей эффект от увеличения температуры ограничен, что может требовать применения дополнительных мер для улучшения диспергирования в условиях низкой температуры, таких как усиление перемешивания.

По результатам проведенного исследования можно сделать вывод, что снижение температуры окружающей среды, при которой происходит применение диспергентов, сопровождается снижением эффективности процесса диспергирования. В проведенном исследовании снижение происходит практически линейно. При диспергировании нефтей Верхнеколик-Еганского и Правдинского месторождений резкое снижение эффективности наблюдается при 5°C . При последующем уменьшении температуры до 0°C , эффективность снижается не так стремительно.

В целом, полученные зависимости эффективности диспергирования от температуры хорошо согласуются с результатами, представленными в литературе [154-157, 164-169].

3.3.2 Влияние солености воды на эффективность диспергирующей композиции

Результаты проведенного исследования на рисунке 3.11, показали увеличение эффективности разработанной композиции при повышении солености воды.

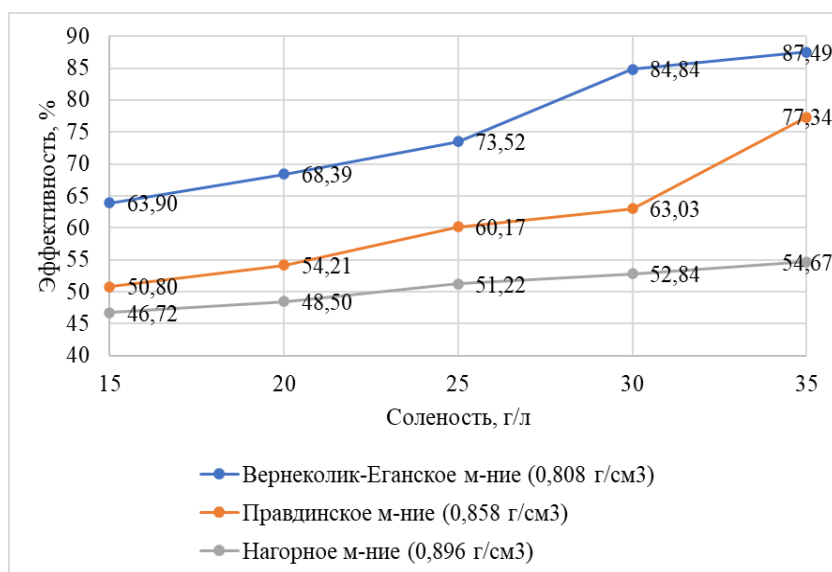


Рисунок 3.11 – Влияние солености воды на эффективность диспергирующей композиции.

Условия проведения эксперимента: нефти Верхнеколик-Еганского месторождения (плотность – 0,808 г/см³, вязкость – 3,57 мм²/с), Правдинского месторождения (плотность – 0,858 г/см³, вязкость – 13,6 мм²/с), Нагорного месторождения (плотность – 0,896 г/см³, вязкость – 54 мм²/с).
ОДН – 1:10, температура воды 25°C

Данная зависимость подтвердилась при диспергировании 3 нефтей с разной плотностью и групповым составом. Наибольшей способностью к диспергированию, также как при исследовании влияния температуры, обладает легкая нефть Верхнеколик-Еганского месторождения (плотность – 0,808 г/см³, вязкость – 3,57 мм²/с). При солености 15 г/л данная нефть диспергируется на 63,90%. В случае средней нефти Правдинского месторождения (плотность – 0,858 г/см³, вязкость – 13,6 мм²/с) разработанная композиция показала эффективность 50,80%. Тяжелую Нагорную нефть (плотность – 0,896 г/см³, вязкость – 54 мм²/с) удалось рассеять на 46,72%. Проведение экспериментов с увеличением солености приводит к росту диспергирующей способности композиции на всех 3 нефтях. Максимальная эффективность достигается при минерализации 35 г/л, для Верхнеколик-Еганской нефти – 87,49%, Правдинской – 77,34%, Нагорной – 54,67%. При средних значениях солености, также наблюдается большая склонность к диспергированию у более легких нефтей.

Увеличение эффективности диспергирования с ростом солености воды обычно связывают с изменениями гидрофильно-липофильного баланса ПАВ, что влияет на их растворимость и

адсорбционные свойства, тем самым определяя эффективность диспергирования [163, 168, 174, 177-179]. Так, исследования Маккея и Хоссейна показали, что при концентрации соли 35 г/л межфазное натяжение достигает минимума, что способствует максимальной эффективности диспергента [174].

Из результатов, представленных на рисунке 3.10, можно сделать вывод, что соленость воды оказывает сильное влияние на процесс диспергирования. Также стоит отметить, что легкие и средние нефти имеют большую чувствительность к изменению данного параметра, чем тяжелые. Так разница результатов диспергирования при солености 15 и 35 г/л для тяжелой нефти составляет 11,58%, в то время как для легкой и средней 24,68% и 23,07% соответственно.

В целом, можно заключить, что увеличение солености оказывает комплексное влияние, улучшая условия для адсорбции диспергентов и снижая межфазное натяжение, что особенно эффективно для нефти с низкой плотностью. Однако для более вязких и плотных нефтей эффект от повышения солености менее выражен.

3.3.3 Влияние соотношения диспергент:нефть на эффективность диспергирующей композиции

Определение эффективности диспергирующей композиции при изменении соотношения диспергент:нефть проводилась с использованием метода BFT. Результаты представлены на рисунке 3.12.

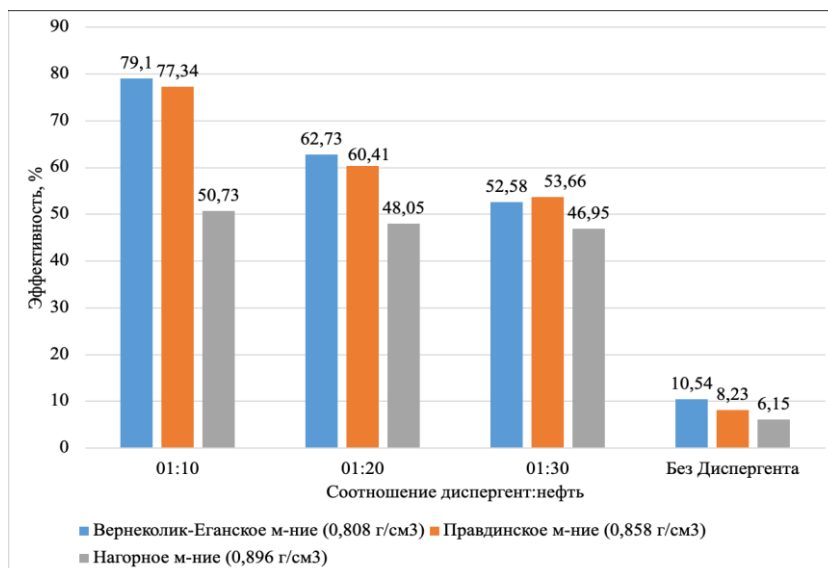


Рисунок 3.12 – Влияние соотношения диспергент:нефть на эффективность диспергирующей композиции.

Условия проведения эксперимента: нефти Верхнеколик-Еганского месторождения (плотность - $0,808 \text{ г/см}^3$, вязкость - $3,57 \text{ мм}^2/\text{с}$), Правдинского месторождения (плотность - $0,858 \text{ г/см}^3$, вязкость - $13,6 \text{ мм}^2/\text{с}$), Нагорного месторождения (плотность - $0,896 \text{ г/см}^3$, вязкость - $54 \text{ мм}^2/\text{с}$).

Температура воды 25°C , соленость воды равна 35 мг/л

Величина соотношения диспергент:нефть, безусловно, оказывает сильное влияние на работу диспергирующей композиции. Концентрация применения диспергента зависит от множества факторов: температуры воды, объема и свойств пролитой нефти, погодных условий. Так легкие и особо легкие нефти требуют меньшего количества диспергента для своего разрушения в отличие от тяжелых и битуминозных.

С увеличением количества диспергента, как правило, растет и эффективность от его применения. Связанно это с тем, что большее количество применяемого реагента снижает восприимчивость нефти к процессу седиментации.

В Российской Федерации существует два нормативных документа, регламентирующих количество применяемых диспергирующих композиций: РД 31.04.24-86 [148] предписывает использование концентрации не более чем 1:10 во всех случаях. СТО 318.4.02-2005 [147] предусматривает обработку, состоящую из 2 этапов. 1 этап – 1:30, 2 – 1:20 по прошествию 4 часов. По этой причине влияние соотношения диспергент:нефть на эффективность процесса диспергирования рассматривалось при 3 соотношениях: 1:10, 1:20, 1:30.

Как видно из рисунка 3.12 диспергирующая способности разработанной композиции снижается при уменьшении ее концентрации относительно объема нефти. Максимальное значение диспергирующей способности наблюдается для легкой нефти Верхнеколик-Еганского

месторождения (плотность - $0,808 \text{ г/см}^3$, вязкость - $3,57 \text{ мм}^2/\text{с}$) в соотношении 1:10 – 79,1 %. Далее снижение ОДН до 1:20 приводит к получению эффективности в 62,73%, а при ОДН 1:30 эффективность снижается до 52,58%.

Для средней нефти Правдинского месторождения (плотность - $0,858 \text{ г/см}^3$, вязкость - $13,6 \text{ мм}^2/\text{с}$) также наблюдается снижение эффективности при уменьшении концентрации диспергента. Однако результаты близки к показателям рассеивания легкой нефти, и не отличаются больше чем на 3 %.

Тяжелая нефть Нагорного месторождения (плотность - $0,896 \text{ г/см}^3$, вязкость - $54 \text{ мм}^2/\text{с}$) показывает низкую склонность к диспергированию при ОДН 1:20 и 1:30. Полученные результаты на грани минимального порога эффективности в $50 \pm 5\%$. Уже на этапе лабораторного тестирования можно сказать, что для данной нефти не рекомендуется ОДН меньше 1:10.

При протекании процессов естественного диспергирования величина рассеивания не превышает 11% для анализируемых нефтей.

3.3.4 Влияние свойств нефти на эффективность диспергирующей композиции

Далее в работе была проведена оценка влияния типа, плотности и вязкости нефти на эффективность разработанной диспергирующей композиции.

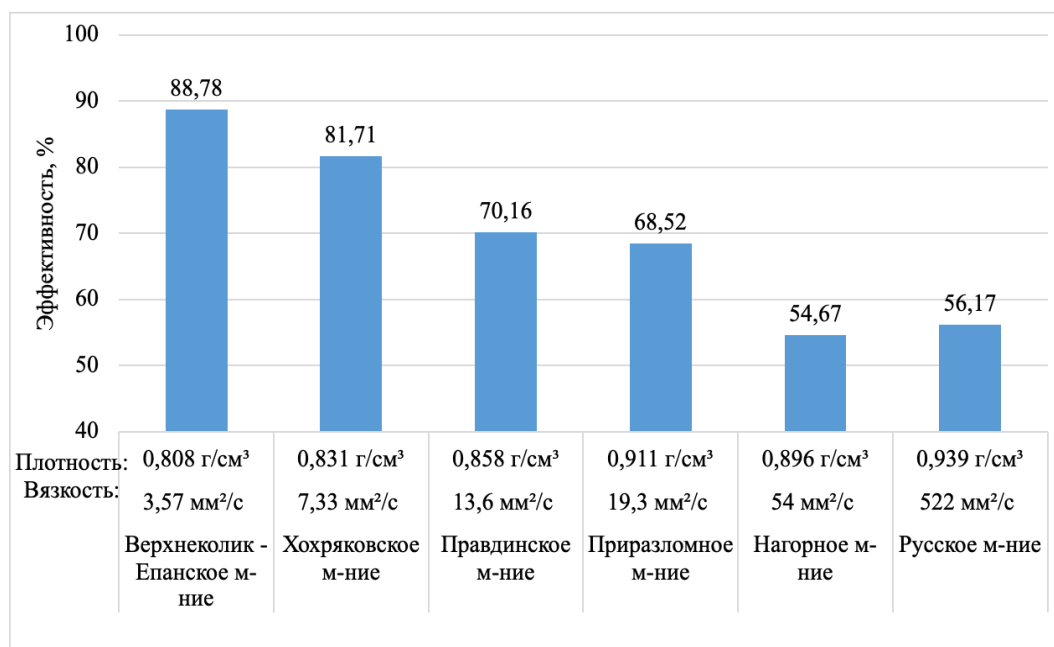


Рисунок 3.13 – Влияние типа нефти на эффективность диспергирующей композиции.

Условия проведения эксперимента: солёность воды 30 г/л, температуры окружающей среды 20 °С, метод – BFT, ОДН – 1:10

Как видно из рисунка 3.13, при увеличении вязкости нефти эффективность процесса диспергирования снижается практически линейно. Нефть с высокой вязкостью труднее поддается диспергированию, поскольку отрыву капель препятствует механическое сопротивление. Оно зависит от структурно-механических свойств нефтяной пленки, которые определяются плотностью и вязкостью [153-163]. Так, например, эффективность диспергирования маловязкой нефти Верхнеколик-Еганского месторождения (вязкость – 3,57 мм²/с) составляет 88,78%. Для самой тяжелой, битуминозной нефти Русского месторождения (вязкость – 522 мм²/с), показатель эффективности применения диспергента снижается до 56,17%.

Известно, что природные эмульгаторы в виде смол и асфальтенов содержащиеся в нефтях, могут оказывать воздействие на свойства образующихся эмульсий. По этой причине было оценено влияние содержания смолисто-асфальтеновых веществ на процесс диспергирования нефти.

В таблице 2.3 представлен групповой состав нефтей, используемых в настоящей работе. Групповой анализ нефтей был проведен в рамках выполнения диссертационной работы. Методика исследования изложена в разделах 2.2.6, 2.2.7 и 2.2.8. Для подтверждения полученных результатов образцы нефти были дополнительно отправлены в аккредитованную лабораторию. Протоколы испытаний представлены в приложении А.

Согласно проведенному исследованию группового состава, нефти Верхнеколик-Еганского и Хохряковского месторождения, относятся к классу высокосмолистых нефтей. Содержание САВ в нефти Верхнеколик-Еганского месторождения составляет 21,04 мас.%, из которых на долю смол приходится 20,11 мас.%. Нефти Хохряковского месторождения содержит в своем составе САВ в количестве 33,76 мас.%, доля смол составляет 32,34 мас.%. Данные нефти в виду низкой плотности и вязкости, а также высокого содержания САВ показывают повышенную склонность к воздействию диспергентов.

Нефть Правдинского месторождения содержит САВ в количестве 10,95 мас.%. Нефть является малосмолистой, содержит смолы в количестве 4,11 мас.%. Согласно данным, представленным на рисунке 3.13 эффективность диспергирования данной нефти, составляет 70,16%. Относительно двух первых нефтей, можно увидеть снижение склонности нефти Правдинского месторождения к диспергированию. Причиной, по-видимому, являются два фактора: рост вязкости нефти и снижение содержания САВ. Рост вязкости нефти является определяющим фактором снижения показателя диспергирования. Кроме того, фактор отсутствия природных эмульгаторов скорее всего оказывает негативный эффект, поскольку отсутствует дополнительное стабилизирующее воздействие на образующуюся эмульсию нефть-вода. В результате этого происходит снижение эффективности на 10-15%.

При диспергировании нефти Нагорного месторождения, относящейся к классу тяжелых нефтей, эффективность диспергирования составляет 54,67%. Содержание САВ равно 33,05 мас.%, из которых на долю смол приходится 29,1 мас.%. То есть, несмотря на большое содержание смол и асфальтенов, данная нефть тяжело поддается процессу диспергирования. Причина заключается в высокой вязкости исследуемой нефти. Данный факт подтверждает ранее установленную зависимость, согласно которой основным влияющим на процесс диспергирования нефти, является ее вязкость. Это объясняется тем, что даже при трехкратном увеличении содержания САВ в нефти Нагорного месторождения не наблюдается улучшения диспергирующей способности.

Нефть Русского месторождения содержит асфальтены 1,17 мас.% и смолы 10,2 мас.%. Она относится к классу битуминозных нефтей, с плотностью 0,939 г/см³ и вязкостью 522 мм²/с. Результаты ее диспергирования показывают значение в 56,17%.

Таким образом, вязкость являются критически важными параметрами, определяющими эффективность диспергентов. Нефти с низкой вязкостью диспергируются легче, так как диспергенты могут эффективно снижать межфазное натяжение и дробить нефть на мелкие капли. В то время как для нефтей с высокой вязкостью требуется больше энергии перемешивания. Эти данные подчеркивают необходимость выбора подходящего диспергента и условий его применения в зависимости от физических свойств нефти [239].

3.4 Проведение испытаний на мезомасштабной установке

Испытания на мезомасштабной установке проводились с целью определения эффективности разработанной диспергирующей композиции в условиях приближенных к реальным. Лабораторные методы анализа не позволяют воссоздать и учесть все изменения, которые происходят в океане, а опытно-промышленные испытания не представляются возможными с точки зрения экологического вреда. Отсюда следует, что мезомасштабные установки являются единственным способом точной оценки эффективности диспергентов без вреда для окружающей среды.

Мезомасштабная установка способна моделировать такие факторы окружающей среды, как частота и амплитуда волн, скорость подводных потоков, скорость потоков воздуха над поверхностью воды и нефтяного пятна, соленость и температура воды, температура окружающей среды, а также влияние процесса выветривания, включающего испарение легких углеводородов и протекание фотокаталитического окисления нефтяного пятна.

Оценка влияния данных факторов на эффективность процесса диспергирования возможна как по отдельности, так и комплексно.

Оценка эффективности диспергирования нефтяных пятен в различных условиях проводилась с использованием двух составов: Corexit 9527, как наиболее распространенного промышленного аналога и композиции №6.

Результаты проведенных экспериментов на мезомасштабной установке приведены в сводной таблице 3.2 и рисунке 3.14.

Таблица 3.2 – Результаты исследования изменения диспергирующей эффективности композиции №6 и Corexit 9527 в зависимости от факторов окружающей среды и процесса выветривания

Процесс	Условия	Эффективность, %	
		Композиция №6	Corexit 9527
Влияние вязкости нефти	7,33 мм ² /с	63,9	60,4
	13,6 мм ² /с	60,5	52,5
	522 мм ² /с	57,1	42,8
Влияние соотношения диспергент:нефть	1:10	59,7	45
	1:20	55,9	41,3
	1:30	53,3	37,1
Влияние температуры окружающей среды	0° С	57,1	37,8
	10° С	61,1	42,8
	25° С	66,5	45,9
Влияние солености воды	15 г/л	54,8	45,6
	25 г/л	57,1	47
	35 г/л	64,1	52,7
Влияние толщины пленки нефти	1, мм	67,1	68,5
	2,5 мм	66,1	65,4
	5, мм	63,9	61,1
Влияние процесса выветривания нефти (48 часов)	До	63,9	61,1
	После	62,4	60,3
Влияние фотокаталитического окисления нефти (48 часов)	До	64,5	58,5
	После	46,2	43,9

3.4.1 Влияние физико-химических свойств нефти на эффективность процесса диспергирования

Далее проводилось исследование диспергирующей способности составов на мезомасштабной установке. Предполагалось оценить возможность влияния метеорологических факторов на процесс диспергирования.

Характеристики нефти, применяемой при работе на мезомасштабной установке, приведены в таблице 2.3. Условия проведения эксперимента: температура воды - 10°С, скорость

течения воды в канале - 0,35 м/с, высота волн - 8 см, скорость ветра - 3,5 м/с, количество воды в канале - 5,5 м³, количество нефти - 3,7 л, толщина пленки нефти - 5 мм, ОДН - 1:10, соленость модельной морской воды - 25 г/л. Нефти: Хохряковского месторождения (плотность - 0,831 г/см³, вязкость - 7,33) мм²/с), Правдинского месторождения (плотность - 0,858 г/см³, вязкость - 13,6 мм²/с), Русского месторождения (плотность - 0,939 г/см³, вязкость - 522 мм²/с). Эффективность диспергентов оценивалась в результате анализа проб воды, отобранных с глубины 95 см от поверхности воды, спустя 3 часа после нанесения диспергента и моделирования воздействия волн, течения воды и ветра.

В результате испытаний установлено, что разработанная композиция №6 менее подвержена изменению диспергирующей способности в зависимости от плотности и вязкости нефти, в отличие от промышленного диспергента Corexit 9527. У обоих исследуемых диспергирующих составов наблюдается линейное снижение диспергирующей способности с ростом вязкости и плотности нефти. В данном случае подтверждается зависимость полученная ранее в лаборатории методом BFT и описанная в литературе [153-157,162]. Эффективность рассеивания легкой нефти Верхнеколик-Еганского месторождения (плотность - 0,808 г/см³, вязкость - 3,57 мм²/с) для композиции №6 составляет 63,9 %, а для Corexit 9527 60,4%. При диспергировании средней нефти Правдинского месторождения (плотность - 0,858 г/см³, вязкость - 13,6 мм²/с) эффективности падает для обоих составов и составляет 60,5 и 52,5 % соответственно. Для битуминозной нефти Русского месторождения (плотность - 0,896 г/см³, вязкость - 522 мм²/с) эффективность составляет 57,1% для разработанного состава и 42,8% для Corexit 9527. Отсюда следует, что промышленный образец показывают меньшую эффективность на всех нефтях.

Сравнение данных, полученных на мезомасштабной установке (таблица 3.2), с результатами лабораторного метода BFT (рисунок 3.9) на нефти Правдинского месторождения показывает, что эффективность диспергирования методом BFT составляет 60,46%, а для мезомасштабного тестирования — 60,5%. Это свидетельствует о высокой точности лабораторного метода BFT и его хорошей корреляции с экспериментами, проведенными в условиях, приближенных к реальным.

3.4.2 Влияние толщины нефтяной пленки на эффективность процесса диспергирования

Лабораторный метод BFT не позволяет оценить влияние толщины пленки нефти на эффективность процесса диспергирования, тогда как мезомасштабное тестирование дает возможность учесть данный фактор.

Поскольку аварийные разливы нефти могут сопровождаться разливом высоковязких нефтей, с низкой способностью к растеканию по поверхности воды, что приводит к формированию пленок повышенной толщины, являлось необходимым оценить влияние данного фактора на эффективность процесса диспергирования.

Предполагалось, что при рассеивании нефтяных пленок с увеличенной толщиной диспергирующие композиции хуже взаимодействуют с внутренними слоями нефтяного пятна, вследствие чего менее эффективно снижают межфазное натяжение.

Эффективность диспергентов оценивалась в результате анализа проб воды, отобранных с глубины 95 см от поверхности воды, спустя 3 часа после нанесения диспергента и моделирования воздействия волн, течения воды и ветра.

Для получения пленки нефти толщиной 1 мм, между изолирующими перегородками, площадью 0,75 м², необходимо разлить 0,77 л нефти. Толщины пленки нефти 2,5 мм и 5 мм достигаются разливом 1,88 л и 3,7 л нефти соответственно. Результаты представлены на рисунке 3.17.

Условия проведения эксперимента: легкая нефть, температура воды и воздуха - 10°C, скорость течения воды в канале - 0,35 м/с, высота волн – 8 см, скорость ветра – 3,5 м/с, количество воды в канале – 5,5 м³, соленость модельной морской воды - 25 г/л, ОДН - 1:10.

Проведенные исследования (таблица 3.2) показали, что увеличение толщины нефтяной пленки с 1 мм до 5 мм приводит к снижению эффективности ее диспергирования всего на 3,2 % для разработанного состава и на 7,4 % для промышленного аналога, что говорит о более низкой восприимчивости разработанного состава к влиянию нефтяных пленок с повышенной толщиной [240].

Снижение эффективности диспергирования при увеличении толщины пленки обусловлено тем, что при более толстом слое нефти диспергирующий состав труднее проникает к внутренним слоям нефти. Это ограничивает степень снижения межфазного натяжения, что снижает скорость и полноту эмульгирования внутренней части нефтяного пятна. Также увеличение толщины пленки затрудняет перемешивание, что ослабляет взаимодействие диспергента с нефтью и может увеличивать концентрации необходимые для эффективного снижения межфазного натяжения на границе фаз.

Тем не менее, при всех протестированных толщинах пленки, разработанная диспергирующая композиция показывает высокие результаты, поддерживая уровень эффективности значительно выше минимального порога в 50%. Это свидетельствует о ее пригодности для использования в условиях значительных разливов нефти, где толщина нефтяного пятна может варьироваться.

Легкие нефти подвержены процессу растекания по поверхности воды, что объясняется их показателем вязкости. Также если учитывать, что на применение комплекса ЛАРН необходимо время для развертки оборудования и доставку составов к месту применения, то можно сказать, что в случае ликвидации легких нефтей толщина нефтяных пленок не может быть большой и оказать критическое влияние на процесс их диспергирования. Однако, тяжелые нефти меньше восприимчивы к процессам растекания и дрейфа. Их высокая вязкость и плотность делают их

менее восприимчивыми перемешиванию. Поэтому при ликвидации тяжелых нефтей стоит учитывать толщину образующегося нефтяного пятна, чтобы добиться максимальной эффективности от процесса диспергирования.

Анализ эффективности промышленного диспергента Corexit 9527 и композиции №6 показал, что последняя демонстрирует более высокую эффективность при толщине пленки в 5 мм. При толщине пленок 1 и 3 мм эффективность разработанного равна эффективности промышленного аналога. Таким образом, разработанный диспергент может быть рекомендован для использования в различных условиях, где толщина пленки нефти может существенно отличаться, при этом обеспечивая высокую диспергирующую способность.

3.4.3 Влияние температуры воды на эффективность процесса диспергирования

На мезомасштабной установке было проведено исследование влияния температуры на диспергирующую способность разработанной композиции и образца сравнения - Corexit 9527. Исследование проводилось с целью установления зависимости влияния температуры, а также сопутствующих метеорологических условий (поток воздуха, подводное течение, волны) на эффективность процесса диспергирования. Проводилась сравнение полученных данных с результатами лабораторного исследования.

Условия проведения эксперимента: нефть средней плотности Правдинского месторождения, температура воды и воздуха – 0°C, 10°C и 25°C, скорость течения воды в канале - 0,35 м/с, высота волн – 8 см, скорость ветра – 3,5 м/с, количество воды в канале – 5,5 м³, соленость модельной морской воды - 25 г/л, количество нефти – 3,7 л, толщина пленки нефти - 5 мм, ОДН – 1:10. Эффективность диспергентов оценивалась в результате анализа проб воды, отобранных с глубины 95 см от поверхности воды, спустя 3 часа после нанесения диспергента и моделирования воздействия волн, течения воды и ветра.

Композиция №6 показала большую эффективность во всем диапазоне температур по сравнению с промышленным аналогом Corexit 9527. При температуре окружающей среды 0°C эффективность разработанного состава составляет 57,1%, при 10 °C происходит небольшой рост эффективности до 61,1 %, увеличение температуры до 25°C приводит к росту эффективности до 66,5%. Эффективность Corexit 9527 равна значениям: 37,8% при 0°C, 42,8% при 10°C, 45,9% при 25°C. При температуре ниже 10°C промышленный диспергент показывает эффективность ниже порогового значения. Сравнение эффективности разработанной композиции с промышленным аналогом показывает, что Corexit 9527 в среднем на 10% менее эффективен при всех исследуемых температурах.

Установлено, что в условиях тестирования на мезомасштабной установке рост температуры приводит к росту диспергирующей эффективности. Данная зависимость также

наблюдалась при лабораторном тестировании методом BFT (рисунок 3.9). Однако эффективность разработанного состава при двух методах тестирования отличается. Отличия наблюдаются в точках минимальной и максимальной температуры. При температуре окружающей среды в 0°C лабораторный метод тестирования показывает более низкое значение эффективности, 51,53% против 57,1% при исследовании на мезомасштабной установке. При температуре 10°C эффективность обоих методов практически равна и составляет 60,46% - BFT, 61,1% - мезомасштабная установка. Разница эффективности не более 0,5%. При 25°C эффективность, полученная методом BFT равна 77,34%, а на мезомасштабной установке 66,5%. Наблюдается снижение эффективности по сравнению с лабораторным методом.

Различие значений эффективности при 0°C и 25°C может быть связано с тем, что процесс перемешивания на мезомасштабной установке является многофакторным. Смешение обеспечивается воздействием волн и подводных потоков. Кроме того, присутствуют потоки воздуха, которые способствуют процессу выветривания нефти. Можно заключить, что результаты, полученные лабораторным методом, не в полной мере отражают возможную эффективность при полевых или натурных испытаниях.

3.4.4 Влияние солености воды на эффективность процесса диспергирования

У разработанной композиции и диспергента Corexit 9527 были оценены диспергирующие свойства при использовании в водах с различной соленостью. Работа проводилась с целью получения результатов о возможности применения разработанного состава в акваториях с различным показателем солености воды.

Условия проведения эксперимента: нефть средней плотности Правдинского месторождения, температура воды и воздуха - 10°C, скорость течения воды в канале - 0,35 м/с, высота волн - 8 см, скорость ветра - 3,5 м/с, количество воды в канале - 5,5 м³, количество нефти - 3,7 л, толщина пленки нефти - 5 мм, ОДН - 1:10, соленость модельной морской воды - 15, 25 и 35 г/л. Эффективность диспергентов оценивалась в результате анализа проб воды, отобранных с глубины 95 см от поверхности воды, спустя 3 часа после нанесения диспергента и моделирования воздействия волн, течения воды и ветра.

Эффективность разработанной композиции увеличивается с ростом солености воды. При минимальном содержании солей 15 г/л диспергирующая способность составляет 54,8%. Рост солености воды до 25 г/л увеличивает эффективность состава до 57,1%. При максимальной солености в 35 г/л состав рассеивает 64,1% пролитой нефти. Подтверждается зависимость увеличения эффективности с ростом солености воды, как и в случае лабораторного исследования методом BFT (рисунок 3.10).

Так же, как и при тестировании влияния температуры наблюдается следующая зависимость: при солености воды 35 г/л эффективность разработанного состава по лабораторному методу BFT составляет 77,34%, тогда как на мезомасштабной установке она равна 64,1%. При средней минерализации 25 г/л эффективность по двум методам тестирования практически совпадает: 60,17% для метода BFT и 57,1% для мезомасштабной установки. При солености 15 г/л эффективность разработанной композиции, определенная методом BFT, составляет 50,8%, тогда как на мезомасштабной установке в аналогичных условиях она достигает 54,8%.

Эффективность Corexit 9527 также падает со снижением солености воды. При 35 г/л эффективность равна 52,7%, при 25 г/л – 47%, при 15 г/л 45,6%. В целом, способность к диспергированию у разработанного состава больше, чем у промышленного аналога при всех исследуемых минерализациях в среднем на 10%.

При изучении влияния факторов окружающей среды, таких как температура и соленость, на эффективность процесса диспергирования, а также при последующем сравнении полученных значений с лабораторными методами, установлено, что различия в значениях диспергирующей способности проявляются преимущественно при тестировании легких нефтей. Это свидетельствует о важности мезомасштабного тестирования, поскольку лабораторные методы не способны воспроизвести весь комплекс процессов, воздействующих на нефтяное пятно и влияющих на эффективность диспергирования.

3.4.5 Влияние высоты волны на эффективность процесса диспергирования

Процесс диспергирования основан на добавлении композиции, которая снижает поверхностное натяжение нефтяного пятна и делает возможным его разрушение в следствии воздействия энергии волн. По этой причине проводилась оценка влияния высоты волн на эффективность процесса диспергирования, рисунок 3.14.

Эффективность диспергентов оценивалась в результате анализа проб воды, отобранных с глубины 95 см от поверхности воды, спустя 3 часа после нанесения диспергента и моделирования воздействия волн, течения воды и ветра.

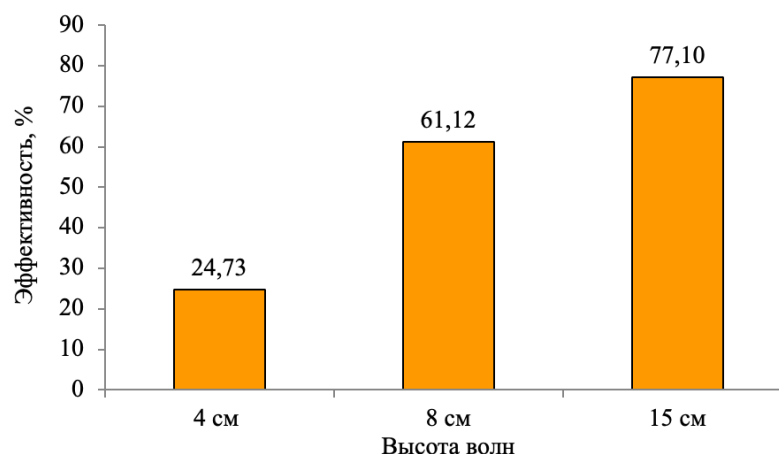


Рисунок 3.14 – Оценка эффективности Композиции №6 от высоты волны.

Условия проведения эксперимента: нефть средней плотности Правдинского месторождения, температура воды и воздуха – 10°C, количество воды в канале – 5,5 м³, соленость модельной морской воды - 25 г/л, количество нефти – 3,7 л, толщина пленки нефти - 5 мм, ОДН - 1:10

Полученные результаты подтверждают суждения авторов [171, 185] о влиянии перемешивания и образования турбулентных потоков разной силы на эффективность процесса диспергирования. Рисунок 3.14 показывает изменение эффективности композиции при различной высоте волн. Чем выше волна, тем с большей энергией происходит процесс перемешивания. В результате этого нефть разрушается на капли меньшего размера. Этот параметр влияет на свойства образовавшейся эмульсии. Так, мелкодисперсная эмульсия проявляет более стабильные свойства, объясняемые большей устойчивостью мелких капель к слипанию. Также размер капель напрямую влияет на их глубину погружения. Крупная капля стремится подняться на поверхность воды сильнее, чем меньшего размера, ввиду воздействия закона Архимеда. При попадании таких капель на поверхность происходит разрушение образовавшегося адсорбционного слоя, что приводит к их коалесценции и повторному образованию нефтяного пятна.

На основе данных, представленных на рисунке 3.13, было установлено, что увеличение высоты волн значительно повышает эффективность диспергирования. При высоте волн 4 см эффективность составляет лишь 24,73%, тогда как при увеличении высоты до 15 см эффективность возрастает до 77,10%. Это указывает на сильную зависимость эффективности от интенсивности перемешивания, создаваемой волнами.

За стандартную высоту волны было принято среднее значение в 8 см для дальнейших испытаний. Обусловлено это тем, что высота волн в 4 см не является благоприятной для процесса диспергирования, а при высоте в 15 см он может успешно протекать при использовании неэффективных диспергирующих композиций или даже без них.

Высота волн является важнейшим фактором для достижения высокой эффективности диспергирования. Волны, создавая условия для более интенсивного перемешивания, обеспечивают дробление нефти на мелкие капли, что значительно улучшает рассеивание и замедляет коалесценцию. В условиях высоких волн диспергенты показывают максимальную эффективность, что подчеркивает важность учета морских условий при оценке эффективности средств для ликвидации разливов нефти [241].

3.4.6 Влияние соотношения диспергент/нефть на эффективность процесса диспергирования

Условия проведения эксперимента: нефть средней плотности Правдинского месторождения, температура воды и воздуха - 10°C, скорость течения воды в канале - 0,35 м/с, высота волн – 8 см, скорость ветра – 3,5 м/с, количество воды в канале – 5,5 м³, соленость модельной морской воды - 25 г/л, количество нефти – 3,7 л, толщина пленки нефти - 5 мм. Эффективность диспергентов оценивалась в результате анализа проб воды, отобранных с глубины 95 см от поверхности воды, спустя 3 часа после нанесения диспергента и моделирования воздействия волн, течения воды и ветра.

При тестировании диспергирующей способности, разработанной на мезомасштабной установке при разном ОДН, была подтверждена зависимость, установленная в лабораторных условиях (рисунок 3.11). А именно, что разработанный состав, что его промышленный аналог - Corexit 9527, показывают снижение эффективности при уменьшении ОДН. При всех концентрациях диспергента разработанная композиция показывает большую эффективность чем Corexit 9527. При ОДН 1:20, 1:30 диспергирующая способность Corexit 9527 выходит за нижний предел эффективности.

Исследование показало, что оптимальная эффективность диспергирования достигается при ОДН 1:20 и составляет 55,9%. При увеличении ОДН 1:10 наблюдается лишь незначительный прирост эффективности до 59,7%. Увеличение концентрации состава с целью рост эффективности на 3,8% нецелесообразен с экономической точки зрения. При ОДН 1:30 эффективность диспергирования нефти проходит минимальный порог эффективности и составляет 53,3%.

При сравнении с промышленным аналогом Corexit 9527 установлено, что его эффективность значительно ниже при всех тестируемых соотношениях. Особенно низкие показатели в 37,1% наблюдаются при соотношении 1:30, что указывает на его ограниченную пригодность в условиях многостадийной обработки согласно СТО 318.4.02-2005.

Оптимальное соотношение диспергент:нефть зависит от характеристик разлива и состава нефти. При меньших расходах диспергента, как в случае соотношения 1:30, важную роль играет эффективность проникновения диспергирующего состава в глубину нефтяного пятна и его

способность разрушать межмолекулярные связи в пленке. Некоторые исследования также подчеркивают, что слишком высокая концентрация диспергента может негативно сказаться на экологии морской среды, так как избыточные ПАВ могут вызывать токсическое воздействие на морских обитателей. Поэтому выбор минимально необходимой дозы диспергента важен не только с экономической, но и с экологической точки зрения.

3.4.7 Влияние выветривания на эффективность процесса диспергирования

Определение степени выветривания нефти является важным процессом для оценки правильной работы диспергирующих композиций. Оно включает в себя: испарение легколетучих компонентов (до 30 %) [90, 97], растворение (до 1%) [90, 103, 97], осаждение [73] и эмульгирование [90, 100]. Совокупность процессов, происходящих при выветривании, оказывает сильное влияние на свойства нефти – плотность, вязкость и содержание естественных эмульгаторов [90, 97].

Исследование выветривания нефти на процесс диспергирования крайне затруднительно воссоздать в лабораторных условиях. Имеющиеся методики предназначены в первую очередь для оценки диспергирующей способности, а не процессов выветривания нефти. В то же время, одним из возможных применений установки является оценка процессов выветривания. Для исследований была выбрана легкая нефть Хохряковского месторождения. Выбор нефти с одними из минимальных показателей плотности и вязкости обусловлен высокой способностью нефти к испарению, в результате чего ожидается максимальное отличие в изменении эффективности диспергентов.

Условия проведения эксперимента: температура воды и воздуха - 10°C, скорость течения воды в канале - 0,35 м/с, высота волн – 8 см, скорость ветра – 3,5 м/с, количество воды в канале – 5,5 м³, соленость модельной морской воды - 25 г/л, количество нефти – 3,7 л, толщина пленки нефти - 5 мм, ОДН - 1:10, выветривание нефти в течение 48 часов. Эффективность диспергентов оценивалась в результате анализа проб воды, отобранных с глубины 95 см от поверхности воды, и спустя 3 часа после нанесения диспергента и моделирования воздействия волн, течения воды и ветра.

По результатам, представленным в таблице 3.2, было установлено, что процессы выветривания оказывают влияние на протекание процесса диспергирования. Но их воздействие не столь сильно, как описывают авторы [90, 97, 100, 103,]. Эффективность разработанной композиции для выветренной нефти показала снижение эффективности на 2,8% относительно свежей нефти, что не оказывает критического влияние на процесс. Данная зависимость также подтверждается для Corexit 9527, снижение составляет 2,1%. Оба тестируемых образца проходят минимальный порог эффективности с запасом более 15%.

3.4.8 Влияние фотоокисления на эффективность процесса диспергирования

Процессы окисления могут влиять на эффективность применения диспергирующих композиций в виду изменения свойств нефти [107]. Протекание процесса приводит к образованию различных кислородсодержащих углеводородов и соединений серы, включая алифатические и ароматические кетоны, альдегиды, карбоновые кислоты, жирные кислоты, сложные эфиры, сульфоксиды, сульфоны, фенолы, ангидриды, хиноны, а также алифатические и ароматические спирты [242].

Ультрафиолетовое излучение имитировалось при помощи лампы с мощностью $700 \text{ Вт} \cdot \text{ч}/\text{м}^2$. Лампа устанавливается на прямом участке канала мезомасштабной установки и охватывает участок площадью $0,75 \text{ м}^2$ ($1/6$ поверхности воды в канале). В связи с постоянной циркуляцией нефти по каналу, суммарная суточная солнечная радиация воздействующая на дрейфующую по каналу пленку нефти составляет $2,1 \text{ кВт} \cdot \text{ч}/\text{м}^2$. Моделируемое на мезомасштабной установке солнечное облучение сопоставимо с суммарной суточной солнечной радиацией на горизонтальную поверхность, к примеру, в Мурманской области, где среди суточный показатель солнечной радиации составит $1,93 \text{ кВт} \cdot \text{ч}/\text{м}^2$. Результаты исследований представлены на рисунке 3.16.

Для исследований была выбрана наиболее тяжелая из испытуемых нефтей – битуминозная нефть Русского месторождения так, как более тяжелые нефти имеют большую восприимчивость к фотоокислению, в результате чего ожидается максимальное отличие в изменении эффективности диспергентов.

Эффективность диспергентов оценивалась в результате анализа проб воды, отобранных с глубины 95 см от поверхности воды, спустя 3 часа после нанесения диспергента и моделирования воздействия волн, течения воды и ветра.

Фотокаталитическое окисление, происходящее под воздействием ультрафиолетового излучения и кислорода воздуха, играет важную роль в изменении свойств нефти, разлитой на поверхности воды. В процессе окисления различные компоненты нефти, включая парафины, ароматические углеводороды, асфальтены и смолы, претерпевают значительные химические изменения, что приводит к увеличению плотности и вязкости нефти, и образованию более вязкой пленки на ее поверхности.

Парафины (представленные в основном насыщенными углеводородами) при воздействии УФ-излучения окисляются до карбоновых кислот и спиртов. Это приводит к изменению их химической природы и увеличению их полярности, что способствует образованию более стабильных структур на поверхности нефтяной пленки.

Ароматические углеводороды, такие как бензол и его производные, под воздействием УФ-излучения и кислорода превращаются в более высокомолекулярные соединения, такие как фенолы,

хиноны и другие кислородсодержащие соединения. Эти продукты способствуют формированию вязкой фракции, что усиливает липкость и плотность нефтяного пятна.

Смолы также подвергаются окислению, превращаясь в смолисто-асфальтеновые комплексы с более высокой молекулярной массой. Эти комплексы способствуют образованию бронирующего слоя на поверхности углеводородов, что уменьшает доступность нефти для взаимодействия с диспергентами и препятствует процессу диспергирования.

Асфальтены, которые состоят из высокомолекулярных полярных компонентов, при фотокаталитическом окислении преобразуются в соединения с карбоксильными и карбонильными группами, что повышает их склонность к образованию бронирующих пленок. Также возможно образование карбенов. Это значительно увеличивает вязкость и плотность нефти, усложняя ее диспергирование.

Условия проведения эксперимента: температура воды и воздуха - 10°C, скорость течения воды в канале - 0,35 м/с, высота волн – 8 см, скорость ветра – 3,5 м/с, количество воды в канале – 5,5 м³, количество нефти – 3,7 л, толщина пленки нефти - 5 мм, соленость модельной морской воды - 25 г/л, ОДН - 1:10, воздействие ультрафиолетового облучения на нефть в течение 48 часов.

Как показано в таблице 3.2, эффективность диспергирования композиций до и после УФ-облучения значительно снижается. До воздействия УФ-излучения эффективность диспергирования разработанной композиции №6 составляет 64,5%, тогда как у Corexit 9527 этот показатель равен 58,5%. После 48 часов облучения УФ-излучением эффективность композиций снижается до 46,2% и 43,9% соответственно. Это указывает на существенное влияние фотокаталитического окисления на диспергирующую способность диспергентов.

Также исследования показали, что, несмотря на снижение эффективности после окисления, разработанная композиция остается эффективной при диспергировании окисленной битуминозной нефти Русского месторождения, сохраняя показатель эффективности на уровне около 58%. Однако фотокаталитическое окисление остается основным фактором, ограничивающим эффективность диспергентов.

Полученные результаты подтверждают необходимость проведения мезомасштабных тестирований для пилотных испытаний диспергентов перед их промышленным внедрением, чтобы учесть влияние факторов окружающей среды и долговременных изменений свойств нефти.

4 ЭКОНОМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РЕАЛИЗАЦИИ ПРОЕКТА

4.1 Анализ рынка диспергирующих композиций

Опыт, полученный при ликвидации последствий разлива нефти на месторождении Mascondo (Мексиканский залив), побудили нефтяную отрасль прорабатывать компетенции, направленные на предупреждение последствий разливов нефти [243,244].

Одна из инициатив поднимала вопрос о необходимости наличия запасов диспергентов на складах. Мотивируя это большими объемами диспергента, потребляемыми при использовании для ликвидации разливов и как следствие неготовностью поставщиков произвести нужный объем продукции в сжатые сроки. Нарботка необходимого количества состава может занимать несколько недель. Основной причиной временных издержек может быть не малые производственные мощности предприятия, а отсутствие сырья для процесса производства [243,244].

Так Oil Spill Response Ltd получила задачу закупить и управлять запасами диспергентов, как руководитель проекта по закупкам и внедрению. Компания предложила расширить существующий объем и логистику для имеющихся запасов диспергентов. Было закуплено 5000 м³ диспергентов, а также получено широкое международное одобрение для использования. Объем 5000 м³ был определен на основе потребности в использовании диспергентов в течение 30 дней для подводного и воздушного применения относительно опыта разлива в Мексиканском заливе. Для снижения риска низкой эффективности работы одного состава на разных нефтях было определено 3 основных диспергента: Finasol OSR52, Slickgone NS, Corexit EC9500A [243,244].

После установления первоначального 30-дневного запаса диспергента для реагирования на месте, текущий проект будет заниматься работой с поставщиками по установлению запасов сырья и обеспечением более надежного производства во время инцидента, а также работой с участниками отрасли над логистическими вопросами, связанными с запасом. Было определено 6 точек по всему миру в которых будет храниться общий запас диспергентов: Великобритания (Саутгемптон) (500 м³ Finasol OSR52 и 500 м³ Slickgone NS), Сингапур (350 м³ Finasol OSR52 и 350 м³ Slickgone NS), Южная Африка (800 м³ с США (Форт-Лодердейл) (500 м³ Corexit EC9500A), Бразилия (500 м³ Corexit EC9500A), Франция (1500 м³ Finasol OSR52). Такой подход позволяет оперативно отреагировать на аварийный разлив нефти и нефтепродуктов в разных частях мировой акватории [243,244].

На рынке Российской Федерации начиная с 2020 года, в связи с напряженной геополитической ситуацией, становится актуальна разработка собственных продуктов малотоннажной химии, в том числе и диспергирующих композицией. На данный момент

наблюдается стремительный рост научных разработок и зарегистрированных прав на интеллектуальную собственность в области диспергентов для ЛАРН. Инфографика представлена на рисунке 4.1 [245].



Рисунок 4.1 - Рост количества разработок диспергентов на территории РФ с 2020 года по настоящее время

Российский рынок диспергентов можно оценить, анализируя количество закупок и тендеров на онлайн-площадках (к примеру, rostender.info) [246]. За период с 2020 по 2023 год было выявлено 7 тендеров, связанных с разработкой, исследованием и поставкой диспергентов. Общая сумма тендеров, предоставляющих публичную информацию о стоимости закупок, составляет около 6 миллионов рублей. В 2023 количество тендеров также увеличилось (рисунок 4.2).

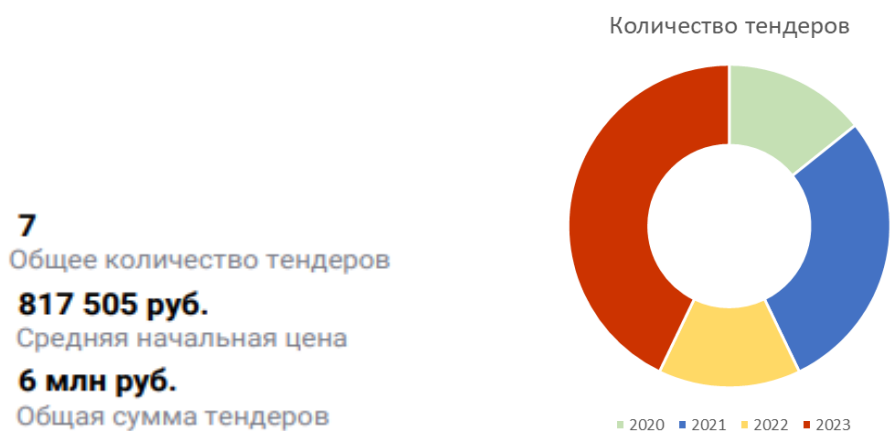


Рисунок 4.2 - Результаты поиска системы РосТендер

Таким образом, можно сказать, что рынок находится на начальном этапе формирования. В связи с этим, большинство потенциальных потребителей не имеет должного понимания о диспергентах и услугах, связанных с ними. Кроме того, они не знают о различии в стоимости и не могут судить о том, является ли цена адекватной или завышенной [247].

Согласно прогнозам, рынок продолжит развиваться. Связано это с тем, что последние несколько лет ускоряется развитие морских перевозок. В мае текущего года наблюдалось увеличение грузооборота всех морских портов на 9,7% по сравнению с тем же периодом прошлого года. Общий объем грузооборота достиг 78,5 млн т. [248]. Около половины перевозок приходится на нефть и нефтепродукты - 31,7% и 12,9% соответственно [249].

Кроме того, наблюдается рост объемов шельфовой добычи полезных ископаемых. Прогнозируется, что к 2025 году на Приразломном месторождении до 5 млн тонн [250].

В связи с этим, ожидается рост пропорциональный аварийных ситуаций на предприятиях ТЭК, в том числе с разливами нефти на почву и поверхность воды. Официальная статистика до 2022 отчитывалась о примерно 20 000 различных аварий при процессах добычи и транспортировки нефти и нефтепродуктов [251]. Согласно мировой статистике, потеря углеводородов вследствие разливов составляет от 1% до 5% [252]. Для РФ с ее ежегодной добычей около 500 млн тонн – это более 5 млн тонн разлитой нефти. Однако, учитываются не все случаи - общественность узнает о разливах, где в воде оказалось более 8 т нефти. Об инцидентах меньшего объема, происходящих гораздо чаще, в статистике не сообщается [253].

Анализ Российского рынка не позволяет получить информацию о объемах потребления диспергентов ввиду его несформированности. По этой причине за объем рынка диспергентов для ЛАРН взят зарубежный опыт - 5000 м³, которые требуют восполнения в случае снижения изначального объема.

4.2 Анализ конкурентов

Как показано в таблице 4.1, количество зарегистрированных патентов по диспергирующим композициям за последние три года равно 6. Также на рынке РФ присутствуют 2 состава зарубежных производителей. В основном, разработкой таких составов занимаются крупные нефтяные компании и научно-исследовательские центры. Основные конкуренты: а) зарубежные диспергенты, уже зарекомендовавшие себя при ликвидации разливов нефти; б) разработки российских ученых и нефтяных компаний.

Таблица 4.1 – Анализ конкурентов на рынке диспергирующих композиций РФ.

	Nalco	TOTAL	ПАО «Транснефт »	ПАО «Газпромнефть »	ПАО «НК Роснефть»	ООО «Страта Солюшенс »
Продукт	Марка Corexit	Марка Finasol	Пат. № 2 752 312	Пат. № 2777538	1. Пат. № 2764306 2. Пат. № 2 743 308 3. Пат. № 2 744 568	1. Пат. №2799311 2. Пат № 2 784 364
Страна	США	Франция	Россия	Россия	Россия	Россия
Агрегатное состояние	Жидкост ь	Жидкост ь	Твердый	Жидкость	Жидкость	Жидкость
Поколение	III	III	IV	III	III	III
Эффективност ь	+	+	+	+	+	+
Безопасность состава	Устаревшие рецептуры		+	Рецептуры аналогичны иностранным диспергентам		
Массовое производство	+	+	Данных нет	Для внутреннего использования компанией	Для внутреннего использовани я компанией	Данных нет
Цена	Более 900 000 руб. за тонну		Данных нет	Данных нет	Данных нет	Данных нет
Стабильность поставок в РФ	-	-	+	+	+	+

Приобретение зарубежных диспергентов сопряжено с рядом рисков:

1) Санкционные риски.

Вызванные агрессивной политикой западных стран как к Российской Федерации, так и к российским коммерческим компаниям, особенно в нефтяной и газовой отрасли. При необходимости быстро ликвидировать утечки нефти, возможно, что санкционные риски могут привести к отказу зарубежных компаний поставлять требуемое количество диспергента

2) Риски, связанные с транспортировкой.

Возникающие из-за необходимости дальних перевозок импортированных товаров, их продолжительного хранения, а также многократной передачи между логистическими организациями. Это увеличивает вероятность утраты, кражи или нарушения герметичности контейнеров. Кроме того, доставка импортного диспергента может затянуться из-за долгой процедуры таможенного оформления, что негативно скажется на возможности быстрого реагирования на нефтяные разливы.

3) Риск, связанный с качеством товара.

Может возникнуть из-за трудностей в проверке качества диспергента до его отправки. Предпродажный контроль качества является важной частью международных сделок, но может также привести к задержкам в поставках.

4) Колебания валютных курсов.

Изменения валютных курсов могут повлечь за собой изменение цены диспергента в момент поставки, если она была определена в определенной валюте в контракте. Это может привести к усилению позиции одной из сторон за счет колебания курсов валют между сторонами сделки.

5) Правовые риски.

При согласии на условия контракта, который подчиняется юрисдикции иностранных стран, возникают правовые риски. В таких случаях разрешение споров может оказаться практически невозможным или особо затратным.

Реализация проекта поможет избежать описанных рисков при международных поставках диспергентов для борьбы с нефтяными разливами, обеспечивая оперативную доставку высококачественного диспергента необходимого объема на место инцидента по фиксированной цене в российских рублях. Полученные научные результаты в рамках работы позволят заложить основу для разработок различных составов. Применение которых возможно для нефтей различных типов, разной солености морской воды и температурных условиях.

Как видно из таблицы 4.1 интерес к разработке диспергирующих композиций на территории Российской Федерации проявляют 4 компании: ПАО «Транснефть», ПАО «Газпромнефть», ПАО «НК Роснефть», ООО «Страта Солюшенс».

При налаживании собственного производства, с учетом несформированности рынка, возможно, предположить равномерное распределение объемов производства между всеми его участниками, что составляет 1000 м³. Для удобства подсчетов, значение 1000 м³ было принято оценивать как 1000 тонн, так как плотность диспергирующего состава близка к 1 г/см³.

4.2 Расчет себестоимости производства диспергента

Для расчета себестоимости производства диспергента, в качестве производственной площадки был рассмотрен ООО "ИНДУСТРИАЛЬНЫЙ ПАРК "ХИМГРАД". Выбранная производственная площадка оснащена всем необходимым производственным оборудованием, коммуникациями и складом хранения.

Стоимость аренды производственных и складских помещений составит 3 259 680,00 рублей. Наименование оборудования и его стоимость представлены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Стоимость оборудования

Наименование оборудования	Количество, шт.	Цена за ед., руб.	Сумма, руб.
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
Реактор 6,3 м3	2	2 100 000,00	4 200 000,00
Насос (центробежный 8,4м3/ч)	4	220 704,00	882 816,00
Насос дозатор (500 л/ч)	4	127800,00	511200,00
Емкостное оборудование	2	143570,00	287140,00
Вспомогательное оборудование (12% от технологического)			671281,92
Электрооборудование, приборы учета (18% от технологического)			1006922,88
Трубопроводы и сети (15% от технологического)			839102,40
Итого:			8 398 463,20
СМР			1 259 769,48
Всего:			9 658 232,68

Таблица 4.3 – Амортизационные отчисления

Наименование объектов и работ	Стоимость, руб
<i>1</i>	<i>2</i>
Оборудование	8 398 463,20
Строительно-монтажные работы	1 259 769,48
Прочие работы и затраты	1 931 646,54
Итого:	11 589 879,22
Непредвиденные работы и затраты (10%)	1 158 987,92
Пусконаладочные работы под нагрузкой (ПРН) (20%)	2 317 975,84
Всего:	15 066 842,98
Амортизационные отчисления (10%)	1 506 684,30

Сумма всех амортизационных отчислений составит 1 506 684,30 рублей.

Для реализации проекта численность персонала должна составлять 8 человек: аппаратчик-оператор – 4 человека, технолог – 1 человек, слесарь – 1 человек, бухгалтер – 1 человек, руководитель проекта – 1 человек. График работы – пятидневный в одну смену по 8 часов. Расчет затрат на оплату труда представлен в таблице 4.4.

Таблица 4.4 - Расходы на оплату труда

Наименование должности	Численность, чел.	Оклад в месяц, руб.	ФОТ, руб.
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
Руководитель	1	110 000,00	110 000,00
Аппаратчик - Оператор	4	50 000,00	200 000,00
Бухгалтер	1	60 000,00	60 000,00
Слесарь	1	80 000,00	80 000,00
Технолог	1	60 000,00	60 000,00
Итого:	8	72 000,00	576 000,00
Всего годовой ФОТ, руб			6 912 000,00
Страховые отчисления, руб.			2 073 600,00

Средняя заработная плата рабочих составит 72 000,00 рублей в месяц.

Стоимость используемого сырья и вспомогательных материалов для производства 1000 тонн диспергента представлена в таблице 4.5. Калькуляция стоимости производства диспергирующей композиции представлена в таблице 4.6.

Таблица 4.5 - Стоимость сырья и материалов

Наименование материалов	Количество, т	Цена за ед., тыс. руб.	Сумма, тыс. руб.
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
Кокоглюкозид	350,00	160,00	56 000,00
Полиоксиэтилен моноолеат сорбитан	250,00	440,00	110 000,00
Моноолеатсорбитана	250,00	450,00	112 500,00
Пропиленгликоль	200,00	152,00	30 400,00
Всего:			308 900,00
С учетом удорожания			370 680,00

Таблица 4.6 - Калькуляция производства диспергента

Наименование	Сумма, руб.
<i>1</i>	<i>2</i>
Затраты на материалы	370 680 000,00
Оплата труда	6 912 000,00
Страховые отчисления (30%)	2 073 600,00
Амортизационные отчисления (10%)	1 506 684,30
Энергозатраты	540 821,34
Итого:	381 713 105,64
Прочие расходы (50%)	190 856 552,82
Аренда помещения	3 259 680,00
Всего:	575 829 338,46
Себестоимость 1 т.	575 829,34

Общий объем инвестиций, необходимый для реализации проекта составит 62 927 064,16 рублей, в том числе: в капитальные затраты – 15 066 842,98 рублей; в оборотные средства – 47 860 221,18 рублей. Часть оборотных средств, в сумме 370 680 000,00 руб, требуется на закупку сырья, необходимого для производства запланированного объема продукции в 1000 тонн.

Дисконтированный доход проекта, отражающий экономическую эффективность реализации технологии, рассчитан с учетом изменения денежного потока во времени. Результаты соответствующих расчетов приведены в таблице 4.7.

Таблица 4.7 – Дисконтированный доход проекта

	Показатели	Года										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	Инвестиции всего:	62927064,16										
2	в кап. затраты (в осн. капитал)	15066842,98										
3	в оборотные средства (в оборотный капитал)	47860221,18										
4	ВВ		662203739,2	662203739,2	662203739,2	662203739,2	662203739,2	662203739,2	662203739,2	662203739,2	662203739,2	662203739,2
5	Затраты всего:		575829338,5	575829338,5	575829338,5	575829338,5	575829338,5	575829338,5	575829338,5	575829338,5	575829338,5	575829338,5
6	в т.ч. амортизационные отчисления (0,067)		1506684,298	1506684,298	1506684,298	1506684,298	1506684,298	1506684,298	1506684,298	1506684,298	1506684,298	1506684,298
7	ВП (прибыль до выплаты налогов)		86374400,77	86374400,77	86374400,77	86374400,77	86374400,77	86374400,77	86374400,77	86374400,77	86374400,77	86374400,77
8	Накопленная амортизация		1506684,298	3013368,596	4520052,894	6026737,192	7533421,49	9040105,788	10546790,09	12053474,38	13560158,68	15066842,98
9	Остаточная стоимость имущества		13560158,68	12053474,38	10546790,09	9040105,788	7533421,49	6026737,192	4520052,894	3013368,596	1506684,298	0
10	Налог на имущество (2,2%)		298323,491	265176,4365	232029,3819	198882,3273	165735,2728	132588,2182	99441,16367	66294,10912	33147,05456	0
11	Страхование имущества (1%)		135601,5868	120534,7438	105467,9009	90401,05788	75334,2149	60267,37192	45200,52894	30133,68596	15066,84298	0
12	Налогооблагаемая прибыль		85940475,69	85988689,59	86036903,49	86085117,38	86133331,28	86181545,18	86229759,08	86277972,97	86326186,87	86374400,77
13	Налог на прибыль (20%)		17188095,14	17197737,92	17207380,7	17217023,48	17226666,26	17236309,04	17245951,82	17255594,59	17265237,37	17274880,15
14	ЧП		68752380,55	68790951,67	68829522,79	68868093,91	68906665,02	68945236,14	68983807,26	69022378,38	69060949,5	69099520,61
15	Доход по проекту	-3309438,94	70259064,85	70297635,97	70336207,09	70374778,2	70413349,32	70451920,44	70490491,56	70529062,68	70567633,8	70606204,91
16	Совокупный денежный поток (не дисконт.)	-62927064,16	66949625,91	137247261,9	207583469	277958247,2	348371596,5	418823516,9	489314008,5	559843071,2	630410705	701016909,9
17	Коеф. дисконтирования (по условию)	0,833333333	0,694444444	0,578703704	0,482253086	0,401877572	0,334897977	0,279081647	0,232568039	0,193806699	0,161505583	0,134587986
18	Дисконтированный денежный поток	-52439220,13	48791017,26	40681502,3	33919852,95	28282045	23581288,22	19661838,01	16393835,42	13669004,85	11397066,83	9502746,9
19	Совокупный денежный поток (NPV)	-52439220,13	-3648202,877	37033299,42	70953152,37	99235197,37	122816485,6	142478323,6	158872159	172541163,9	183938230,7	193440977,6

Таким образом, производство диспергента на территории Республики Татарстан позволит приобретать его по цене 575 829,34 рублей за тонну, в то время как цена на зарубежный аналог составляет 900 000,00 рублей за тонну. При размещении производства разработанного диспергента на выбранной площадке срок окупаемости дополнительных инвестиций составит около 2 лет (при условии производства 1000 тонн диспергента в год), будет обеспечено трудоустройство 8 человек, снижен риск недопоставок зарубежного диспергента в связи с дальней транспортировкой и международной ситуацией. Годовая экономия (экономический эффект) производства собственного диспергента в количестве 1000 тонн по сравнению с покупкой зарубежного аналога составит 324 170 661,5 руб.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Показано, что низкотоксичные алкилглюкозиды и алкилсорбитаны обладают высокой диспергирующей эффективностью и могут быть использованы в составе композиции для рассеивания нефтяной пленки при загрязнении морских акваторий объектов нефтехимической отрасли в результате техногенных аварий и катастроф.

2. Разработана диспергирующая композиция, включающая кокоглюкозид, полиоксиэтилен моноолеат сорбитан, моноолеат сорбитан и пропиленгликоль в качестве растворителя, обладающая высокой эффективностью (более 50% согласно методу BFT) во всех тестируемых условиях. Установлено, что с ростом солености воды до 35 г/л эффективность действия композиционного состава может возрасти на 20%, что делает возможным применение разработанной композиции в любых акваториях мирового океана.

3. Установлено, что разработанная композиция на основе монолеата сорбитана, полиоксиэтилен монолеата сорбитана и кокогликозида, имеющих различную структуру и значение ГЛБ, приводит к образованию более прочных адсорбционных слоев на поверхности раздела фаз, что обеспечивает более высокую эффективность диспергирующей композиции по сравнению с компонентами, входящими в ее состав.

4. Моделируя климатические условия на вновь сконструированной мезомасштабной установке, удалось определить влияние различных факторов на процесс диспергирования. Показано, что с ростом температуры окружающей среды от 0 до 25 °С и увеличением высоты волн до 15 см эффективность диспергирования увеличивается в большей степени для разработанного композиционного состава, чем для промышленного аналога. Впервые с помощью мезомасштабной установки продемонстрировано, что увеличение толщины пленки нефти с 1 мм до 5 мм снижает ее диспергирование лишь на 3% для разработанного состава, что расширяет возможность применения нового диспергента на пленках большей толщины.

5. Установлено, что из совокупности факторов, определяющих процесс выветривания, преобладающим является ультрафиолетовое излучение, снижающее восприимчивость нефти к диспергированию на 18%, что было впервые установлено при моделировании процессов выветривания с различными параметрами скорости ветра и интенсивности ультрафиолетового излучения в течение 48 часов на мезомасштабной установке.

Результаты проведенной работы позволяют рекомендовать разработанную диспергирующую композицию [254] и сам метод химического диспергирования как эффективный способ ликвидации нефтяных разливов в морских акваториях. Высокая эффективность химического диспергирования подтверждена экспериментально, что делает этот метод ключевым инструментом для минимизации последствий аварийных разливов нефти,

особенно в условиях, где механические способы очистки недостаточно результативны. Перспективным направлением является дальнейшее изучение и оптимизация метода для его применения в пресноводных экосистемах, в зонах с экстремальными климатическими условиями, а также оценка его эффективности в отношении разливов различных нефтепродуктов и газового конденсата.

Необходимым условием дальнейшего развития метода химического диспергирования является внедрение и стандартизация мезомасштабного тестирования как этапа оценки эффективности диспергирующих композиций. Данные, полученные на таких установках, обеспечивают достоверную информацию о реальной диспергирующей способности композиций в условиях, максимально приближенных к естественному разливу нефти или нефтепродукта. Это особенно важно для учета влияния климатических и гидродинамических факторов, таких как температура, соленость воды, скорость ветра и высота волн. Разработка новых методов моделирования и оборудования для тестирования при мезомасштабном тестировании позволит повысить прогнозируемость эффективности диспергирующих составов и усовершенствовать технологии ликвидации нефтяных загрязнений.

Таким образом, дальнейшее развитие темы включает как совершенствование состава диспергирующих композиций, так и углубленное изучение метода химического диспергирования в комплексе с природными и техногенными факторами, влияющими на его эффективность.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- ЛАРН – ликвидация аварийных разливов нефти
- ПАВ – поверхностно-активные вещества
- ЧП – чрезвычайное происшествие
- ММУ – мезомасштабная установка
- BFT – Baffled Flask Test (тест в колбе с препятствиями)
- SDT – Spinning Drop Tensiometer (тензиометр с вращающейся каплей)
- ISB – In Situ Burning (сжигание на месте)
- BE – burning efficiency (эффективность сгорания)
- ДОСС – диоктилсульфосукцинат натрия
- МЭЭ – монобутиловый эфир этиленгликоля
- ККМ – критическая концентрация мицеллообразования
- ГЛБ – Гидрофильно-липофильный баланс
- BP – British Petroleum
- АСЭВ – Анализ суммарной экологической выгоды
- ПДК – Предельно допустимая концентрация
- ОБУВ – Ориентировочный безопасный уровень воздействия
- WSL – Warren Spring Laboratory (лаборатория Уоррена Спринга)
- SFT – Swirling Flask Test (тест на вращающуюся колбу)
- EXDET – Exxon Dispersant Effectiveness Test (испытание эффективности диспергента Exxon)
- ASMB – Alberta Sweet Mixed Blend (марка нефти)
- MNS – Mackay-Nadeau-Steelman (метод тестирования диспергирующей эффективности)
- IFP – Institut francais du petrole (Французский институт нефти)
- САВ – смолисто-асфальтеновые вещества
- ОДН – отношение диспергент:нефть

СЛОВАРЬ ТЕРМИНОВ

1. Эффективность процесса диспергирования — это количественный показатель, определяемый как отношение объема нефти, погрузившейся в объем воды в результате процесса диспергирования, к начальному объему нефти, находившейся на поверхности воды в виде нефтяной пленки.
2. Выветривание нефти — это совокупность физических, химических и биологических изменений, происходящих с нефтью после ее попадания в окружающую среду под воздействием природных факторов. К основным процессам выветривания относятся: испарение легких углеводородов, растворение компонентов нефти в воде, эмульгирование, фотокаталитическое окисление, биологическое разложение, седиментация, вызванная образованием тяжелых соединений и смешением нефти с механическими примесями.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Короткин, Г. А. Аварийные разливы нефти на суше и в море. Сходства и отличия / Г. А. Короткин, П. А. Монахов // Технологии гражданской безопасности. — 2019. — Т. 16, № 4. — С. 42–48.
2. Lee, K. Marine Oil Spills—Oil Pollution, Sources and Effects / B. Zhang, E. J. Matchinski, B. Chen, X. Ye, L. Jing, K. Lee // World Seas: An Environmental Evaluation. — 2019. — V. 2. — P. 407–415.
3. Lee, K. Marine Oil Spills—Preparedness and Countermeasures / B. Chen, X. Ye, B. Zhang, L. Jing, K. Lee // World Seas: An Environmental Evaluation. — 2019. — V. 2. — P. 416–426.
4. Othumpangat, S. Oil Spills / S. Othumpangat, V. Castranova // Encyclopedia of Toxicology. — 2014. — V. 3. — P. 677–681.
5. Lopez, J. Oil Spills / R. de la Huz, M. Lastra, J. López // Encyclopedia of Environmental Health. — 2011. — P. 251–255.
6. Мастобаев, Б. Н. Крупнейшие мировые катастрофы при транспорте нефти танкерным флотом во второй половине XX века / Б. Н. Мастобаев, Е. М. Муфтахов, И. Т. Айдагулов, Т. А. Янбарисов // Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья. — 2018. — С. 52–59.
7. 10 самых крупных разливов нефти в мире [Электронный ресурс] // БАТОП. — URL: <https://bator.ru/10-samyh-krupnyh-razlivov-nefti-v-mire> (дата обращения: 29.11.2022).
8. Разливы нефти: почему они случаются так часто и можно ли их предотвратить [Электронный ресурс] // РБК - тренды. — URL: <https://trends.rbc.ru/trends/green/5fb2784e9a79477fa024d069> (дата обращения: 29.11.2022).
9. Крупные разливы нефти и нефтепродуктов [Электронный ресурс]. — URL: <https://ria.ru/20210811/razliv-1745316414.html> (дата обращения: 30.11.2022).
10. Демельханов, М. Д. Экологические последствия разливов нефти / М. Д. Демельханов, З. П. Оказова, И. М. Чупанова // Успехи современного естествознания. — 2015. — № 12. — С. 91–94.
11. How Do Oil Spills Affect the Environment [Электронный ресурс] // EARTH ORG. — URL: <https://earth.org/how-do-oil-spills-affect-the-environment/> (дата обращения: 01.12.2022).
12. Peterson, C. H. Long-term ecosystem response to the Exxon Valdez oil spill / C. H. Peterson, S. D. Rice, J. W. Short, D. Esler, J. L. Bodkin, B. E. Ballachey, D. B. Irons // Science. — 2003. — V. 302, N. 5653. — P. 2082–2086.
13. Peterson, C. H. The “Exxon Valdez” oil spill in Alaska: indirect and chronic effects on the ecosystem / C. H. Peterson // Advances in Marine Biology. — 2001. — V. 39. — P. 1–103.

14. Baker, M. C. Integrated effects of the Deepwater Horizon oil spill on nearshore ecosystems / M. C. Baker, M. A. Steinhoff, G. F. Fricano // *Marine Ecology Progress Series*. — 2017. — V. 576. — P. 219–234.
15. Moller, T. H. Fisheries and Mariculture Affected by Oil Spills / T. H. Moller, B. Dicks, H. D. Parker, C. N. Goodman // *Proceedings of the 1987 International Oil Spill Conference*. — 1989. — P. 389–394.
16. Boehm, P. A Comprehensive Model for Oil Spill Liability Estimation / P. Boehm, A. M. Morrison, S. Semenova, R. Kashuba, A. Ahnell, C. Monti // *Society of Petroleum Engineers*. — 2016, №. 127766.
17. Etkin, D. S. Worldwide Analysis of Marine Oil Spill Cleanup Cost Factors / D. S. Etkin // *Arctic and Marine Oilspill Program Technical Seminar 1*. — Environment Canada. — 2000. — P. 161–174.
18. Etkin, D. S. Estimating Cleanup Costs for Oil Spills / D. S. Etkin // *International Oil Spill Conference 1*. — American Petroleum Institute. — 1999. — P. 35–39.
19. Liu, X. The Economy of Oil Spills: Direct and Indirect Costs as a Function of Spill Size / X. Liu, K. W. Wirtz // *Journal of Hazardous Materials*. — 2009. — V. 171. — P. 471–477.
20. Etkin, D. S. Financial Implications of Hypothetical San Francisco Bay Oil Spill Scenarios: Response, Socioeconomic, and Natural Resource Damage Costs / D. S. Etkin, D. French McCay, J. Jennings, N. Whittier, S. Subbayya, W. Saunders, C. Dalton // *International Oil Spill Conference*. — 2003. — P. 317–325.
21. Yang, Z. Decision support tools for oil spill response (OSR-DSTs): Approaches, challenges, and future research perspectives / Z. Yang, Z. Chen, K. Lee, E. Owens, M. Boufade, C. An, E. Taylor // *Marine Pollution Bulletin*. — 2021. — V. 167, N. 112313.
22. Guidi, G. Best available techniques (BATs) for oil spill response in the Mediterranean Sea: calm sea and presence of economic activities / G. Guidi, M. Sliskovic, A. Violante, L. Vukic // *Environmental Science and Pollution Research*. — 2016. — V. 23, N. 2. — P. 1944–1953.
23. Etkin, D. Effectiveness of mechanical recovery for large offshore oil spills / D. Etkin, T. Nedwed // *Marine Pollution Bulletin*. — 2021. — V. 163, N. 111848.
24. ИТОПФ. Применение боновых заграждений при ликвидации разливов нефти: технический информационный документ. — Лондон, Великобритания: ИТОПН LTD. — 2011. — 12 с.
25. ИТОПФ. Применение скиммеров при ликвидации разливов нефти: технический информационный документ. — Лондон, Великобритания: ИТОПН LTD. — 2011. — 16 с.
26. Walker, A. Comparative risk assessment of spill response options for a Deepwater oil well blowout: part III. Stakeholder engagement / A. Walker, D. Scholz, M. McPeck, D. French-McCay, J. Rowe, M. Bock, H. Robinson, R. Wenning // *Marine Pollution Bulletin*. — 2018. — V. 133. — P. 970–983.

27. Prince, R. Oil spill dispersants: boon or bane / R. Prince // *Environmental Science & Technology*. — 2015. — V. 49, N. 6. — P. 6376–6384.
28. Zhanga, C. Modified Assessment Methodology for Mechanical Recovery Capacity for Oil Spill Response at Sea / C. Zhanga, L. Han, X. Shi // *International Oil Spill Response Technical Seminar*. — 2015. — V. 3. — P. 29–34.
29. Bureau of Ocean Energy Management (BOEM). Oil Spill Preparedness, Prevention, and Response on the Alaska OCS. — Alaska OCS Region. — 2019. — P. 1–60.
30. Gaaseidnes, K. Separation of oil and water in oil spill recovery operations / K. Gaaseidnes, J. Turbeville // *Pure and Applied Chemistry*. — 1999. — V. 71, N. 1. — P. 95–101.
31. Buist, I. In situ burning / I. Buist, J. McCourt, S. Potter, S. Ross, K. Trudel // *Pure and Applied Chemistry*. — 1999. — V. 71, N. 1. — P. 43–65.
32. Potter, S. In-situ burning for oil spills in arctic waters / S. Potter, I. Buist // *Human-AI Teaming: State-of-the-Art and Research Needs*. — 2008. — P. 23–39.
33. Allen, A. Advantages and Disadvantages of Burning Spilled Oil / A. Allen, J. Ferek // *International Oil Spill Conference (IOSC)*, Tampa, Florida. — 1993. — P. 765–772.
34. Gelderen, L. Importance of the slick thickness for effective in-situ burning of crude oil / L. Gelderen, N. Brogaard, M. Sørensen, J. Fritt-Rasmussen, A. Rangwala, G. Jomaas // *Fire Safety Journal*. — 2015. — V. 78. — P. 1–9.
35. Allen, A. Contained Controlled Burning of Spilled Oil During the Exxon Valdez Oil Spill / A. Allen // *Environment Canada, Edmonton, Alberta*. — 1990. — P. 1–5.
36. Fritt-Rasmussen, J. Measuring ignitability for in situ burning of oil spills weathered under Arctic conditions: from laboratory studies to large-scale field experiments / J. Fritt-Rasmussen, J. Brandvik // *Marine Pollution Bulletin*. — 2011. — V. 62, N. 8. — P. 1780–1785.
37. Fritt-Rasmussen, J. Comparing ignitability for in situ burning of oil spills for an asphaltenic, a waxy and a light crude oil as a function of weathering conditions under Arctic conditions / J. Fritt-Rasmussen, J. Brandvik, A. Villumsen, H. Stenby // *Cold Regions Science and Technology*. — 2012. — V. 72. — P. 1–6.
38. Farahani, H. A study on burning of crude oil in ice cavities / H. Farahani, X. Shi, A. Simeoni, S. Rangwala // *Proceedings of the Combustion Institute*. — 2015. — V. 35, N. 3. — P. 2699–2706.
39. Torero, J. Determination of the Burning Characteristics of a Slick of Oil on Water / J. Torero, S. Olenick, J. Garo, J. Vantelon // *Spill Science & Technology Bulletin*. — 2003. — V. 8, N. 4. — P. 379–390.
40. Fay, J. Model of large pool fires / J. Fay // *Journal of Hazardous Materials*. — 2006. — V. 136, N. 2. — P. 205–219.

41. Van, L. Crude oil burning mechanisms: a conceptual model review / L. Van, V. Malmquist, G. Jomaas // AMOP Technical Seminar on Environmental Contamination and Response. — 2015. — P. 186–222.
42. Fingas, M. Chapter 10 - In Situ Burning: An Update / M. Fingas // Oil Spill Science and Technology (Second Edition). — 2015. — P. 483–676.
43. Fingas, M. In-situ burning / M. Fingas // Oil Spill Science and Technology. — New York (NY): Gulf Publishing Company. — 2011. — P. 737–903.
44. Fritt-Rasmussen, J. Comparing ignitability for in-situ burning of oil spills for an asphaltenic, a waxy and a light crude oil as a function of weathering conditions under Arctic conditions / J. Fritt-Rasmussen, J. Brandvik, A. Villumsen, E. Stenby // Cold Regions Science and Technology. — 2012. — V. 72. — P. 1–6.
45. Fritt-Rasmussen, J. Composition of in-situ burn residue as a function of weathering conditions / J. Fritt-Rasmussen, J. Brandvik, A. Villumsen, E. Stenby // Marine Pollution Bulletin. — 2013. — V. 67. — P. 75–81.
46. EPA. A Citizen's Guide for Bioremediation [Электронный ресурс]. — URL: <http://www.chimica.unipd.it/silvia.gross/privata/documentazione/insegnamenti/Environmental%20Toxicology%20Literature%20on%20bioremediation/Bioremediation%20EPA.pdf> (дата обращения: 26.12.2022).
47. Lee, S. Effect of various amendments on heavy mineral oil bioremediation and soil microbial activity / S. Lee, B. Oh, J. Kim // Bioresource Technology. — 2008. — V. 99. — P. 2578–2587.
48. Coates, J. Anaerobic benzene oxidation coupled to nitrate reduction in pure culture by two strains of Dechloromonas / J. Coates, R. Chakraborty, J. Lack, S. O'Connor, K. Cole, K. Bender, L. Achenbach // Nature. — 2001. — V. 411. — P. 1039–1043.
49. Chakraborty, R. Anaerobic degradation of benzene, toluene, ethylbenzene, and xylene compounds by Dechloromonas strain RCB / R. Chakraborty, S. O'Connor, E. Chan, J. Coates // Applied and Environmental Microbiology. — 2005. — V. 71. — P. 8649–8655.
50. Atlas, R. Microbial degradation of petroleum hydrocarbons: an environmental perspective / R. Atlas // Nature Reviews Microbiology. — 1981. — V. 45. — P. 180–209.
51. Atlas, R. Petroleum Biodegradation and Oil Spill Bioremediation / R. Atlas // Marine Pollution Bulletin. — 1995. — V. 31. — P. 178–182.
52. Borah, D. Bioremediation of petroleum-based contaminants with biosurfactant produced by a newly isolated petroleum oil degrading bacterial strain / D. Borah, R. Yadav // Egyptian Journal of Petroleum. — 2017. — V. 26. — P. 181–188.

53. Hassanshahian, M. Enrichment and identification of naphthalene-degrading bacteria from the Persian Gulf / M. Hassanshahian, N. Boroujeni // *Marine Pollution Bulletin*. — 2016. — V. 107. — P. 59–65.
54. Das, N. Microbial degradation of petroleum hydrocarbon contaminants: an overview / N. Das, P. Chandran // *Biotechnology Research International*. — 2011. — № 941810.
55. Banet, G. The effects of biostimulation and bioaugmentation on crude oil biodegradation in two adjacent terrestrial oil spills of different age, in a hyper-arid region / G. Banet, K. Turaani, R. Farber, R. Armoza-Zvuloni, N. Rotem, I. Stavi, R. Cahan // *Journal of Environmental Management*. — 2021. — V. 286, N. 112248.
56. Banet, G. The effects of biostimulation and bioaugmentation on crude oil biodegradation in two adjacent terrestrial oil spills of different age, in a hyper-arid region / G. Banet, K. Turaani, R. Farber, R. Armoza-Zvuloni, N. Rotem, I. Stavi, R. Cahan // *Journal of Environmental Management*. — 2021. — V. 286, N. 112248.
57. Wood, J. Bacterial responses to osmotic challenges / J. Wood // *The Journal of General Physiology*. — 2015. — V. 145. — P. 381–388.
58. Carmody, O. Adsorption of hydrocarbons on organo-clays: Implications for oil spill remediation / O. Carmody, R. Frost, Y. Xi, S. Kokot // *Journal of Colloid and Interface Science*. — 2007. — V. 305. — P. 17–24.
59. Adebajo, M. Porous materials for oil spill cleanup: a review of synthesis and absorbing properties / M. Adebajo, R. Frost // *Journal of Porous Materials*. — 2003. — V. 10. — P. 159–170.
60. ИТОПФ. Применение сорбентов при ликвидации разливов нефти: технический информационный документ. — Лондон, Великобритания: ИТОПН LTD. — 2011. — 12 с.
61. Praba Karan, C. Oil spill clean-up by structured fibre assembly / C. Praba Karan, R. Rangaswamy, D. Das // *Indian Journal of Fibre and Textile Research*. — 2011. — V. 36. — P. 190–200.
62. Arbatan, T. Superhydrophobic and oleophilic calcium carbonate powder as a selective oil sorbent with potential use in oil spill clean-ups / T. Arbatan, X. Fang, W. Shen // *Chemical & Biological Engineering*. — 2011. — V. 166. — P. 787–791.
63. Fingas, M. Chapter 12 - Physical spill countermeasures / M. Fingas // *Oil Spill Science and Technology*. — 2011. — P. 303–337.
64. Bhardwaj, N. A review on sorbent devices for oil-spill control / N. Bhardwaj, A. Bhaskarwar // *Environmental Pollution*. — 2018. — V. 243. — P. 1758–1771.
65. Чикина, Н. С. Применение сорбента на основе пенополиуретана и шелухи гречихи для снижения экологической нагрузки на водных акваториях / Н. С. Чикина, А. В. Мухамедшин, Л. А. Зенитова // *Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе*. — 2008. — № 10. — С. 31–36.

66. Feng, J. Advanced fabrication and oil absorption properties of superhydrophobic recycled cellulose aerogel / J. Feng, S. Nguyen, Z. Fan, H. Duong // *Chemical Engineering Journal*. — 2015. — V. 270. — P. 168–175.
67. Ozan, A. Hydrophobic poly(alkoxysilane) organogels as sorbent material for oil spill cleanup / A. Ozan, B. Sonmez // *Marine Pollution Bulletin*. — 2015. — V. 96. — P. 155–164.
68. Prathap, A. A mannitol-based phase selector supergelator offers a simple, viable and greener method to combat marine oil spill / A. Prathap, K. Sureshan // *Chemical Communications Journal*. — 2012. — V. 58. — P. 5250–5252.
69. Adofo, Y. Dispersants as an oil spill clean-up technique in the marine environment: A review / Y. Adofo, E. Nyankson, B. Agyei-Tuffour // *Heliyon*. — 2022. — V. 8, N. e1015.
70. NRC. Oil spill dispersants: efficacy and effects. — National Research Council, The National Academies Press, Washington. — 2005. — 378 p.
71. Bavadi, M. Evaluation of surfactant-aided polycyclic aromatic hydrocarbon biodegradation by molecular docking and molecular dynamic simulation in the marine environment / M. Bavadi, Z. Zhu, B. Zhang // *Chemosphere*. — 2024. — V. 358, N. 142171.
72. Zhu, Z. Recent advancement in the development of new dispersants as oil spill treating agents / Z. Zhu, X. Song, Y. Cao, B. Chen, K. Lee, B. Zhang // *Current Opinion in Chemical Engineering*. — 2022. — V. 36, N. 100770.
73. IPIECA, IOGP. Диспергенты: поверхностное применение: практические рекомендации для персонала, отвечающего за управление и ликвидацию чрезвычайных ситуаций. — Лондон, Великобритания: Oil Spill Response Limited. — 2015. — 72 с.
74. Международная ассоциация производителей нефти и газа. Поведение морских разливов нефти: технический информационный документ. — Лондон, Великобритания: ITOPIH LTD. — 2011. — 12 с.
75. Wang, L. Experimental Study on the Synergistic Effect between Evaporation Weathering and Emulsification of Oil Spills / L. Wang, S. Chu, D. Zhu, Ch. Liu, G. Luan, S. Gao // *ACS Omega*. — 2021. — V. 6, N. 32. — P. 20865–20876.
76. Shao, Z. Study on the Law of Oil Spill Weathering Transportation and Distribution in Low-Temperature River / Z. Shao // *Harbin Institute of Technology*. — 2011. — P. 321–336.
77. Sebastiao, P. Modeling the fate of oil spills at sea / P. Sebastiao, C. Guedes Soares // *Spill Science & Technology Bulletin*. — 1995. — V. 2. — P. 121–131.
78. Cucco, A. High-resolution real-time forecasting system for predicting the fate of oil spills in the Strait of Bonifacio (western Mediterranean Sea) / A. Cucco, M. Sinerchia, A. Ribotti, A. Olita, L. Faziolisss, A. Perilli, B. Sorgente, M. Borghini, K. Schroeder, R. A Sorgente // *Marine Pollution Bulletin*. — 2012. — V. 64. — P. 1186–1200.

79. Lynch, B. W. J. The fate of controlled oil spills at sea / B. W. J. Lynch. — 1981.
80. Harrison, W. The fate of crude oil spills and the siting of four supertanker ports / W. Harrison // Canadian Geographic. — 1974. — V. 18. — P. 211–231.
81. Wang, J. Development of an integrated model system to simulate transport and fate of oil spills in seas / J. Wang, Y. Shen // Science China Technological Sciences. — 2010. — V. 53. — P. 2423–2434.
82. Elliott, A. Shear diffusion and the spread of oil in the surface layers of the North Sea / A. Elliott // Ocean Dynamics. — 1986. — V. 39, N. 3. — P. 113–137.
83. Elliott, A. Shear Diffusion and the Spreading of Oil Slicks / A. Elliott, N. Hurford, C. J. Penn // Marine Pollution Bulletin. — 1986. — V. 17, N. 7. — P. 308–313.
84. Audunson, T. The experimental oil spill on Haltenbanken 1982 / T. Audunson, H. Celius, O. Johansen, P. Steinbakke, S. Sorstrom // Continental Shelf Institute, Norway. Publication No. 112. — 1984. — 335 p.
85. Jeffery, P. Large-scale experiments on the spreading of oil at sea and disappearance by natural factors / P. Jeffery // Conference on Prevention and Control of Oil Spills. — American Petroleum Institute. — 1973. — P. 469–474.
86. Fay, J. Physical processes in the spread of oil on a water surface / J. Fay // Joint Conference on Prevention and Control of Oil Spills. — American Petroleum Institute. — 1971. — P. 463–468.
87. Cormack, D. Investigation of factors affecting the fate of the North Sea oils discharged at sea / D. Cormack, J. Nichols, B. Lynch // Part I. Ekofisk Crude Oil. — 1978. — Warren Spring Laboratory, Stevenage, Report No. 273. — 65 p.
88. Forrester, W. Distribution of suspended oil particles following the grounding of the tanker Arrow / W. Forrester // Journal of Marine Research. — 1971. — V. 29. — P. 151–170.
89. Murray, S. Turbulent diffusion of oil in the ocean / S. Murray // Chinese Journal of Oceanology and Limnology. — 1972. — V. 17. — P. 651–660.
90. Mackay, D. Fate of Hydrocarbons Discharged at Sea / D. Mackay, C. McAuliffe // Oil and Chemical Pollution. — 1989. — V. 5, N. 1. — P. 1–20.
91. Carracedo, P. Improvement of pollutant drift forecast system applied to the Prestige oil spills in Galicia Coast (NW of Spain): Development of an operational system / P. Carracedo, S. Torres-López, M. Barreiro, P. Montero, C. Balseiro, M. Penabad, P. Leita, V. Pérez-Muñuzuri // Marine Pollution Bulletin. — 2006. — V. 53. — P. 350–360.
92. Zheng, Q. Space shuttle observations of open ocean oil slicks / Q. Zheng, X. Yan, T. Liu, V. Klemas, D. Sun // Remote Sensing of Environment. — 2001. — V. 76, N. 1. — P. 49–56.
93. Fallah, M. Literature review: movement of spilled oil at sea / M. Fallah, R. Stark // Marine Technology Society Journal. — 1976. — V. 10. — P. 3–18.

94. Singsaas, I. Fate and behaviour of weathered oil drifting into sea ice, using a novel wave and current flume / I. Singsaas, F. Leirvik, P. Daling, Ch. Guénette, K. Sorheim // *Marine Pollution Bulletin*. — 2020. — V. 159, N. 111485.
95. Marta-Almeida, M. Efficient tools for marine operational forecast and oil spill tracking / M. Marta-Almeida, M. Ruiz-Villarreal, J. Pereira, P. Otero, M. Cirano, X. Zhang, R. Torres // *Marine Pollution Bulletin*. — 2013. — V. 71. — P. 139–151.
96. Zhen, Z. Trajectory and weathering of oil spill in Daya bay, the South China sea / Z. Zhen, D. Li, Y. Li, Sh. Chen, S. Bu // *Environmental Pollution*. — 2020. — V. 267, N. 115562.
97. Chiu, C. Forecasting of oil-spill trajectories by using SCHISM and X-band radar / C. Chiu, C. Huang, L. Wu, Y. Zhang, L. Chuang, Y. Fan, H. Yu // *Marine Pollution Bulletin*. — 2018. — V. 137. — P. 566–581.
98. Stiver, W. Evaporation Rate of Spills of Hydrocarbons and Petroleum Mixtures / W. Stiver, D. Mackay // *Environmental Science & Technology*. — 1984. — V. 18. — P. 834–840.
99. Jordan, R. Fate and Weathering of Petroleum Spills in the Marine Environment / R. Jordan, J. Payne // *Environmental Science & Technology*. — 1980. — V. 18. — P. 840–845.
100. Johnson, J. Physical and Chemical Behavior of Small Crude Oil Slicks on the Ocean / J. Johnson, C. McAuliffe, R. Brown // *American Society for Testing and Materials*. — 1978. — P. 141–158. — ASTM Special Technical Publication 659.
101. McAuliffe, C. Dispersion and weathering of chemically treated crude oils on the ocean / C. McAuliffe, J. Johnson, S. Greene, G. Canevari, T. Searl // *Environmental Science & Technology*. — 1980. — V. 14. — P. 1509–1518.
102. Audunson, T. The Experimental Oil Spill on Haltenbanken 1982 / T. Audunson, H. Celius, O. Johansen, P. Steinbakke, S. Sorstrom // *Continental Shelf Institute, Norway*. — 1984. — 31 p.
103. McAuliffe, C. Organism exposure to volatile/soluble hydrocarbons from crude oil spills – a field and laboratory comparison / C. McAuliffe // *International Oil Spill Conference*. — 1987. — 275 p.
104. McAuliffe, C. Organism exposure to volatile hydrocarbons from untreated and chemically dispersed crude oils in field and laboratory / C. McAuliffe // *Environment Canada Arctic and Marine Oil Spill Program Technical Seminar (AMOP) Proceedings*. — 1986. — V. 9. — P. 497–526.
105. Naz, S. Marine oil spill detection using Synthetic Aperture Radar over Indian Ocean / S. Naz, M. Iqbal, I. Mahmood, M. Allam // *Marine Pollution Bulletin*. — 2021. — V. 162, N. 111921.
106. Aeppli, C. Recent advance in understanding photooxidation of hydrocarbons after oil spills / C. Aeppli // *Current Opinion in Chemical Engineering*. — 2022. — V. 36, N. 100763.
107. Garrett, R. Photooxidation of Crude Oils / R. Garrett, I. Pickering, C. Haith, R. Prince // *Environmental Science & Technology*. — 1998. — V. 32. — P. 3719–3723.

108. Wang, Z. Development of oil hydrocarbon fingerprinting and identification techniques / Z. Wang, M. Fingas // *Marine Pollution Bulletin*. — 2003. — V. 47. — P. 423–452.
109. Fernandez-Varela, R. Monitoring photooxidation of the Prestige's oil spill by attenuated total reflectance infrared spectroscopy / R. Fernandez-Varela, P. Gomez-Carracedo, P. Fresco-Rivera, J. Andrade, S. Muniategui, D. Prada // *Talanta*. — 2006. — V. 69. — P. 409–417.
110. Socolofsky, S. The treatment of biodegradation in models of sub-surface oil spills: A review and sensitivity study / S. Socolofsky, J. Gros, E. North, M. Boufadel, T. Parkerton, E. Adams // *Marine Pollution Bulletin*. — 2019. — V. 143. — P. 204–219.
111. Prince, R. Biodegradation of oil hydrocarbons and its implications for source identification / R. Prince, C. Walters // *Standard Handbook Oil Spill Environmental Forensics*. — 2007. — V. 2. — P. 869–916.
112. Prince, R. The rate of crude oil biodegradation in the sea / R. Prince, J. Butler, A. Redman // *Environmental Science & Technology*. — 2017. — V. 51, N. 3. — P. 1278–1284.
113. Brakstad, O. Dispersibility and biotransformation of oils with different properties in seawater / O. Brakstad, U. Farooq, D. Ribicic, R. Netzer // *Chemosphere*. — 2018. — V. 199. — P. 44–53.
114. Gros, J. Resolving biodegradation patterns of persistent saturated hydrocarbons in weathered oil samples from the Deepwater Horizon disaster / J. Gros, C. Reddy, C. Aeppli, R. Nelson, C. Carmichael, J. Arey // *Environmental Science & Technology*. — 2014. — V. 48. — P. 1628–1637.
115. Prosser, C. Evaluating persistence of petroleum hydrocarbons in aerobic aqueous media / C. Prosser, A. Redman, R. Prince, M. Paumen, D. Letinski, J. Butler // *Chemosphere*. — 2016. — V. 155. — P. 542–549.
116. McFarlin, K. Biodegradation of dispersed oil in Arctic seawater at -1°C / K. McFarlin, R. Prince, M. Perkins Leigh // *Public Library of Science*. — 2014. — V. 9, N. 1. — e84297.
117. Techtmann, S. Corexit 9500 enhances oil biodegradation and changes active bacterial community structure of oil enriched microcosms / S. Techtmann, P. Zhuang, E. Holder, M. Elk, T. Hazen, R. Conmy, J. Santo Domingo // *Applied and Environmental Microbiology*. — 2017. — V. 83, N. 10. — e03462-16.
118. Lofthus, S. Biodegradation of n-alkanes on oil–seawater interfaces at different temperatures and microbial communities associated with the degradation / S. Lofthus, R. Netzer, A. Lewin, T. Heggeset, T. Haugen, O. Brakstad // *Biodegradation*. — 2018. — V. 29. — P. 141–157.
119. Prince, R. The biodegradation of crude oil in the deep ocean / R. Prince, G. Nash, S. Hill // *Marine Pollution Bulletin*. — 2016. — V. 111. — P. 354–357.
120. Boufadel, M. Bioremediation of the Exxon Valdez oil in Prince William Sound beaches / M. Boufadel, X. Geng, J. Short // *Marine Pollution Bulletin*. — 2016. — V. 113. — P. 156–164.

121. Hazen, T. Marine oil biodegradation / T. Hazen, R. Prince, N. Mahmoudi // *Environmental Science & Technology*. — 2016. — V. 50, N. 5. — P. 2121–2129.
122. Birch, H. Biodegradation of hydrocarbon mixtures in surface waters at environmentally relevant levels: effect of inoculum origin on kinetics and sequence of degradation / H. Birch, R. Hammershøj, M. Comber, P. Mayer // *Chemosphere*. — 2017. — V. 184. — P. 400–407.
123. Valentine, D. Dynamic autoinoculation and the microbial ecology of a deep-water hydrocarbon irruption / D. Valentine, I. Mezić, S. Maćešić, N. Črnjarić-Žic, S. Ivić, P. Hogan, V. Fonoberov, S. Loire // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. — 2012. — V. 109, N. 50. — P. 20286–20291.
124. Tremblay, J. Chemical dispersants enhance the activity of oil- and gas condensate-degrading marine bacteria / J. Tremblay, E. Yergeau, N. Fortin, S. Cobanli, M. Elias, T. King, K. Lee, C. Greer // *International Society for Microbial Ecology Journal*. — 2017. — P. 1–16.
125. Brakstad, O. Biodegradation of dispersed Macondo oil in seawater at low temperature and different oil droplet sizes / O. Brakstad, T. Nordtug, M. Throne-Hoist // *Marine Pollution Bulletin*. — 2015. — V. 93, N. 1–2. — P. 144–152.
126. Wang, J. Biodegradation of dispersed Macondo crude oil by indigenous Gulf of Mexico microbial communities / J. Wang, K. Sandoval, Y. Ding, D. Stoeckel, A. Minard-Smith, G. Andersen, E. Dubinsky, R. Atlas, P. Gardinali // *Science of the Total Environment*. — 2016. — V. 557. — P. 453–468.
127. French-McCay, D. Comparative risk assessment of spill response options for a Deepwater oil well blowout: Oil spill modeling / D. French-McCay, D. Crowley, J. Rowe, M. Bock, H. Robinson, R. Wenning, A. Walker, J. Joeckel, T. Nedwed, T. Parkerton // *Marine Pollution Bulletin*. — 2018. — V. 133. — P. 1001–1015.
128. NRC. Oil spill dispersants: efficacy and effects / National Research Council // The National Academies Press, Washington DC. — 2005. — URL: <http://nap.edu/11283>.
129. EMSA. Manual on the applicability of oil spill dispersants, Oil Spill Dispersant Manual (2009). — Version 2. — URL: <http://www.emsa.europa.eu/opr-documents/opr-manual-a-guidelines/item/719-manual-on-the-applicability-of-oil-spill-dispersants.html> (дата обращения: 08.09.2020).
130. Rongsayamanont, W. Formulation of crude oil spill dispersants based on the HLD concept and using a lipopeptide biosurfactant / W. Rongsayamanont, S. Soonglerdsongpha, N. Khondee // *Journal of Hazardous Materials*. — 2017. — V. 334. — P. 168–177.
131. Canevari, P. General dispersant theory / P. Canevari // *International Oil Spill Conference Proceedings*. — 1969. — V. 1969, N. 1. — P. 171–177.
132. Salager, L. Surfactants types and uses / L. Salager // *Laboratory of Formulation, Interfaces, Rheology and Processes*. — 2002. — 49 p.

133. Shi, Y. Norm descriptors for predicting the hydrophile-lipophile balance (HLB) and critical micelle concentration (CMC) of anionic surfactants / Y. Shi, F. Yan, Q. Jia, C. Wang // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. — 2019. — V. 583, N. 123967.
134. Латыпова, Е.А. Применение диспергирующих композиций на основе «зеленых» стабилизаторов водонефтяной эмульсии для ликвидации разливов нефти / Е.А. Латыпова, Р.И. Юлдашев, Д.И. Фаткуллина, Д.А. Куряшов // *Нефтепромысловая химия: материалы X Международной научно-практической конференции (XVII Всероссийской научно-практической конференции)*. — Москва, 2023. — С. 220–222.
135. ИТОРФ. Применение диспергентов для обработки нефтяных разливов: технический информационный документ. — Лондон, Великобритания: ИТОРН LTD. — 2011. — 12 с.
136. Shayne, C. LD50/LC50 (lethal dosage 50/lethal concentration 50) / C. Shayne // *Encyclopedia of Toxicology*. — 2024. — V. 5. — P. 803–806.
137. Лесников, Л. Классификация пестицидов с рыбохозяйственных позиций / Л. Лесников, К. Врочинский // *Известия ГосНИОРХ*. — 1974. — Т. 98. — С. 68–79.
138. Riehm, D. The role of dispersants' dynamic interfacial tension in effective crude oil spill dispersion / D. Riehm, A. McCormick // *Marine Pollution Bulletin*. — 2014. — V. 84. — P. 153–163.
139. Prevention, OS. Introduction to Dispersants. Fact Sheet 1. — 2015. — URL: <http://www.oilspillprevention.org/-/media/Oil-Spill-Prevention/spillprevention/r-and-d/dispersants/1-introduction-to-dispersants.pdf> (дата обращения: 29.08.2020).
140. Fiocco, J. The impact of oil dispersant solvent on performance / J. Fiocco, R. Lessard, P. Canevari, K. Becker, S. Daling // *The Use of Chemicals in Oil Spill Response*. — ASTM International. — 1995. — P. 299–309.
141. EPA-NCP. NCP subpart J technical notebook. — A Compendium to the NCP Product Schedule. — US EPA, Washington DC. — 2020. — URL: <https://vdocuments.mx/document/national-contingency-plan-subpart-j-product-schedule-product-schedule-july-2020.html>.
142. Oil spill prevention and response DISPERSANT USE & REGULATION TIMELINE: factsheet. — OSPRI, 2011. — 9 с.
143. Диспергенты [Электронный ресурс] // Korabel.ru. — URL: <https://www.korabel.ru/dictionary/detail/449.html> (дата обращения: 11.01.2023).
144. Different Types of Dispersants Used in an Oil Spill // *Marine insight* URL: <https://www.marineinsight.com/> (дата обращения: 11.01.2023).
145. Ерофеевская, М. С. Диспергент для ликвидации аварийных разливов нефти и газового конденсата в условиях Арктики и Крайнего Севера // *Материалы международной конференции «Актуальные проблемы устойчивого развития и обеспечения безопасности в Арктике»*. — Нарьян-Мар: 2014. — С.19–27.

146. Fu, H. Mesoscale evaluation of oil submerging and floating processes during marine oil spill response: Effects of dispersant on submerging stability and the associated mechanism / H. Fu, H. Li, M. Bao, Y. Liu, L. Wei, L. Juc, R. Cao, Y. Li // *Journal of Hazardous Materials*. — 2022. — V. 436, N. 129153.
147. СТО 318.4.02-2005 “Правила применения диспергентов для ликвидации разливов нефти” от 01.12.2005. — Министерство транспорта Российской Федерации. — 2005. — 21 с.
148. РД 31.04.24-86 “Инструкция по применению диспергентов нефти ОМ-6, ОМ-84 и Корексит 9527” / Министерство морского флота; Центральный ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт морского флота. — 1986. — 8 с.
149. Исследование консалтинговой компании WMT CONSULT: Арктика: как разбудить «спящий» регион // Национальный отраслевой журнал «Нефтегазовая вертикаль». — С. 69–80.
150. Farahani, M. The Formulation, Development and Application of Oil Dispersants / M. Farahani, Y. Zheng // *Journal of Marine Science and Engineering*. — 2022. — V. 10. — P. 1–19.
151. Belore, R. Large wave tank dispersant effectiveness testing in cold water / R. Belore // *Environmental Science*. — 2003. — V. 1. — P. 381–385.
152. Martinelli, F. Factors Affecting the Efficiency of Dispersants / F. Martinelli, B. W. J. Lynch // *Warren Spring Laboratory Report LR 363 (OP)*. — 1980. — P. 128–163.
153. Stevens, L. Dispersant Effectiveness on Heavy Fuel Oil and Crude Oil in New Zealand / L. Stevens, J. Roberts // *International Oil Spill Conference*. — 2003. — P. 509–513.
154. Colcomb, K. Determination of the Limiting Oil Viscosity for Chemical Dispersion at Sea / K. Colcomb, D. Salt, M. Peddar, A. Lewis // *International Oil Spill Conference Proceedings*. — 2005. — P. 53–58.
155. Holder, E. Use of the Baffled Flask Test to Evaluate Eight Oil Dispersant Products and to Compare Dispersability of Twenty-Three Crude Oils / E. Holder // *University of Cincinnati*. — 2011. — 108 p.
156. Martinelli, F. Investigation of the effects of oil viscosity and water-in-oil emulsion formation on dispersant efficiency / F. Martinelli, D. Cormack // *Warren Spring Laboratory Report (WSL) LR 313 (OP)*. — 1979. — P. 87–103.
157. Lee, M. The use of dispersants on viscous fuel oils and water in crude oil emulsions / M. Lee, F. Martinelli, B. Lynch, P. Norris // *Proceedings of the 1981 Oil Spill Conference*. — American Petroleum Institute, Washington, DC, USA. — 1981. — P. 31–35.
158. Cormack, D. Evaluation of dispersant effectiveness / D. Cormack, W. Lynch, B. Dowsett // *Oil and Chemical Pollution*. — 1986/87. — V. 3. — P. 87–103.

159. Canevari, G. Key parameters affecting the dispersion of viscous oils / G. Canevari, P. Calcavecchio, K. Becker, R. Fiocco // *Proceedings of the International Oil Spill Conference*. — American Petroleum Institute, Washington, DC, USA. — 2001. — P. 479–483.
160. Fiocco, R. Chemical dispersibility study of heavy bunker fuel oil / R. Fiocco, P. Daling, G. DeMarco, R. Lessard, G. Canevari // *Proceedings of 22nd Arctic and Marine Oil Spill Program Technical Seminar*. — 1999. — P. 173–186.
161. Trudel, K. Oil Viscosity Limitation on Dispersibility of Crude Oil Under Simulated At-Sea Conditions in a Large Wave Tank / K. Trudel, R. Belore, J. Mullin, A. Guarino // *Marine Pollution Bulletin*. — 2010. — P. 1606–1614.
162. Holder, L. Comparative Laboratory-Scale Testing of Dispersant Effectiveness of 23 Crude Oils Using Four Different Testing Protocols / L. Holder, N. Conmy, D. Venosa // *Journal of Environmental Protection*. — 2015. — V. 6. — P. 628–639.
163. Clark, J. Assessing the Dispersibility of Heavy and Viscous Oils / J. Clark, T. Coolbaugh, R. Belore, J. Mullin, R. Lessard, A. Findlay // *Interspill*. — URL: http://www.interspill.org/previous-events/2009/13-May/pdf/1100_clark.pdf.
164. Fingas, M. Studies on the Physical and Chemical Behaviour of Oil and Dispersant Mixtures / M. Fingas, I. Bier, M. Bobra, S. Callaghan // *The International Oil Spill Conference*. — 1991. — 419 p.
165. Moles, A. Effectiveness in the Laboratory of Corexit 9527 and 9500 in Dispersing Fresh, Weathered, and Emulsion of Alaska North Slope Crude Oil under Subarctic Conditions / A. Moles, L. Holland, J. Short // *Spill Science & Technology Bulletin*. — 2002. — V. 7, N. 5–6. — P. 241–247.
166. Lehtinen, C. Effectiveness of Oil Spill Dispersants at Low Salinities and Low Water Temperatures / C. Lehtinen, A. Vesala // *ASTM International*. — 1984. — P. 108–114.
167. Abdelrahim, M. Measurement of Interfacial Tension in Hydrocarbon/Water/Dispersant Systems at Deepwater Conditions / M. Abdelrahim // *LSU Master's Theses*. — 2012. — URL: <http://etd.lsu.edu/docs/available/etd-04242012-002135>.
168. Chandrasekar, S. Dispersant effectiveness on oil spills: impact of salinity / S. Chandrasekar, G. Sorial, J. Weaver // *ICES Journal of Marine Science*. — 2006. — V. 63, N. 8. — P. 1418–1430.
169. Nagarajan, K. Dispersant Effectiveness on Oil Spills – Empirical Correlations / K. Nagarajan, N. Deshpande, G. Sorial, J. Weaver // *International Oil Spill Conference Proceedings*. — 2008. — V. 1. — P. 801–804.
170. Belore, R. Large-scale Cold Water Dispersant Effectiveness Experiments with Alaskan Crude Oils and Corexit 9500 and 9527 Dispersants / R. Belore, K. Trudel, J. Mullin, A. Guarino // *Marine Pollution Bulletin*. — 2009. — P. 118–128.

171. Li, Z. Effects of temperature and wave conditions on chemical dispersion efficacy of heavy fuel oil in an experimental flow-through wave tank / Z. Li, K. Lee, T. King, M. Boufadel, A. Venosa // *Marine Pollution Bulletin*. — 2010. — V. 60, N. 9. — P. 1550–155.
172. Venosa, A. Determining the dispersibility of South Louisiana crude oil by eight oil dispersant products listed on the NCP Product Schedule / A. Venosa, E. Holder // *Marine Pollution Bulletin*. — 2013. — V. 66, N. 1–2. — P. 73–77.
173. Wang, W. Chemical Dispersion of Oil with Mineral Fines in a Low Temperature Environment / W. Wang, Y. Zheng, K. Lee // *Marine Pollution Bulletin*. — 2013. — V. 72, N. 1. — P. 205–212.
174. Fingas, M. The Effectiveness of Dispersants under Various Temperature and Salinity Regimes / M. Fingas, B. Fieldhouse, W. Wang // *Proceedings of the 28th Arctic Marine Oilspill Program Technical Seminar*. — 2005. — P. 41–64.
175. Mackay, D. Interfacial tensions of oil, water, chemical dispersant systems / D. Mackay, K. Hossain // *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. — 1982. — V. 60, N. 4. — P. 546–550.
176. Efavi, K. Effect of Magnesium and Sodium Salts on the Interfacial Characteristics of Soybean Lecithin Dispersants / K. Efavi, E. Nyankson, A. Yaya, B. Agyei-Tuffour // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. — 2017. — V. 56. — P. 12608–12620.
177. Blondina, G. A Modified Swirling Flask Efficacy Test for Oil Spill Dispersants / G. Blondina, M. Sowby, M. Ouano, M. Singer, R. Tjeerdema // *Spill Science and Technology Bulletin*. — 1997. — V. 4, N. 3. — P. 177–185.
178. Fingas, M. Analytical Procedures for Measuring Oil Spill Dispersant Effectiveness in the Laboratory / M. Fingas, D. Kyle, P. Lambert, Z. Wang, J. Mullin // *Proceedings of the Eighteenth Arctic and Marine Oil Spill Program Technical Seminar*. — 1995. — P. 339–354.
179. Chandrasekar, S. Dispersant effectiveness on oil spills: impact of salinity / S. Chandrasekar, G. Sorial, J. Weaver // *ICES Journal of Marine Science*. — 2006. — V. 63, N. 8. — P. 1418–1430.
180. Ross, L. Literature Review of Chemical Oil Spill Dispersants and Herders in Fresh and Brackish Waters / L. Ross // *Environmental Research*. — 2010. — 60 p.
181. Byford, D. Factors Influencing the Performance and Selection of Low-Temperature Dispersant / D. Byford, P. Green, A. Lewis // *Proceedings of the Sixth Arctic Marine Oilspill Program Technical Seminar*. — 1983. — P. 140–150.
182. Belk, J. The comparative effectiveness of dispersants in fresh and low salinity marshes / J. Belk, D. Elliot, M. Flaherty // *International Oil Spill Conference Proceedings*. — 1989. — V. 1989. — P. 333–336.
183. George-Ares, A. Modification of the Dispersant Corexit 9500 for use in Freshwater / A. George-Ares, R. Lessard, G. Canevari, K. Becker, R. Fiocco // *International Oil Spill Conference Proceedings*. — 2001. — V. 2001. — P. 1209–1211.

184. Wrenn, B. Dispersibility of crude oil in fresh water / B. Wrenn, A. Virkus, B. Mukherjee, A. Venosa // *Environmental Pollution*. — 2009. — V. 157, N. 6. — P. 1807–1814.
185. Wickley-Olsen, E. Regular and Breaking Waves in Wave Tank for Dispersion Effectiveness Testing / E. Wickley-Olsen, M. Boufadel, T. King, Z. Li, K. Lee, A. Venosa // *International Oil Spill Conference Proceedings*. — 2008. — P. 499–508.
186. Trudel, B. Determining the Viscosity Limits for Effective Chemical Dispersion: Relating Ohmsett Results to those from Tests At-Sea / B. Trudel, R. Belore, A. Lewis, A. Guarino, J. Mullin // *International Oil Spill Conference Proceedings*. — 2005. — P. 158–173.
187. Venosa, A. Measuring Energy Dissipation Rates in a Wave Tank / A. Venosa, V. Kaku, M. Boufadel, K. Lee // *International Oil Spill Conference Proceedings*. — 2005. — P. 183–186.
188. Venosa, A. Dispersant Effectiveness as a Function of Energy Dissipation Rate on an Experimental Wave Tank / A. Venosa, K. Lee, M. Boufadel, Z. Li, E. Wickley-Olsen, T. King // *International Oil Spill Conference Proceedings*. — 2008. — P. 777–783.
189. Kaku, V. Flow Dynamics in Eccentrically Rotating Flasks Used for Dispersant Effectiveness Testing / V. Kaku, M. Boufadel, A. Venosa, J. Weaver // *Environmental Fluid Mechanics*. — 2006. — V. 6, N. 4. — P. 385–406.
190. Brandvik, P. Oil Spill R&D in Norwegian Arctic Waters with Special Focus on Large-Scale Oil Weathering Experiments / P. Brandvik, I. Singaas, P. Daling // *Interspill Conference*. — 2004. — P. 1–19.
191. Brandvik, P. Laboratory Testing of Dispersants Under Arctic Conditions / P. Brandvik, O. Knudsen, M. Modestad, P. Daling // *The Use of Chemicals in Oil Spill Response*. — 1995. — № 25009595.
192. Lewis, A. A Review of Studies of Oil Spill Dispersant Effectiveness in Arctic Conditions / A. Lewis, P. Daling // *JIP Project 4, Act. 4.11, No. 11, SINTEF Materials and Chemistry*. — 2007. — 22 p.
193. Schmidt, W. Between the Devil and the Deep Blue Sea: Dispersants in the Gulf of Mexico / W. Schmidt // *National Institute of Environmental Health Sciences*. — 2010. — P. 338–344.
194. NASEM. The Use of Dispersants in Marine Oil Spill Response. — National Academy Press. — 2021. — 328 p.
195. Buskey, J. Impact of oil spills on marine life in the Gulf of Mexico: effects on plankton, nekton, and deep-sea benthos / J. Buskey, K. White, J. Esbaugh // *Oceanography*. — 2016. — V. 29, N. 3. — P. 174–181.
196. Tjeerdema, R. Biological Effects of Dispersants and Dispersed Oil in Surface and Deep Ocean Species / R. Tjeerdema, C. Bejarano, S. Edge // *The Future of Dispersant Use in Oil Spill Response Initiative*. — 2011. — P. 1–19.

197. Diversity, CfB. Dispersants, Gulf Oil Spill. — URL: https://www.biologicaldiversity.org/programs/public_lands/energy/dirty_energy_development/oil_and_gas/gulf_oil_spill/dispersants.html (дата обращения: 2021).
198. Мокочунина, Т. Правила применения диспергентов для ликвидации аварийных разливов нефти в морских акваториях Российской Федерации / Т. Мокочунина, К. Осипов, Т. Марютина // Очистка окружающей среды от загрязнения. — 2021. — № 3. — С. 38–44.
199. Нефтегаз. Разливы нефти: чем опасны и почему так часто происходят // Терра Экология. — URL: <https://terra-ecology.ru/stati/razlivy-nefti-chem-opasny-i-pochemu-tak-chasto-proisxodyat/> (дата обращения: 31.10.2023).
200. Разливы нефти: почему они случаются так часто и можно ли их предотвратить? [Электронный ресурс] // РБК Тренды. — URL: <https://trends.rbc.ru/trends/green/5fb2784e9a79477fa024d069> (дата обращения: 31.10.2023).
201. Fingas, M. The Basics of Oil Spill Cleanup, Third Edition / M. Fingas. — CRC Press, USA. — 2012. — 286 p.
202. Куряшов, Д.А. Оценка диспергирующих свойств композиций поверхностно-активных веществ для ликвидации аварийных разливов нефти / Д.А. Куряшов, Р.И. Юлдашев, Д.И. Фаткуллина, И.Р. Алтынбаева // Актуальные аспекты научных исследований: сборник статей Международной научно-практической конференции. — Москва, 2023. — С. 7–20.
203. Fingas, M. Handbook of Oil Spill Science and Technology / M. Fingas. — Wiley, Canada. — 2015. — URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/9781118989982>.
204. EPA-NCP. NCP subpart J technical notebook / US EPA. — Washington DC. — 2020. — URL: <https://vdocuments.mx/document/national-contingency-plan-subpart-j-product-schedule-product-schedule-july-2020.html>.
205. NRC. Oil spill dispersants: efficacy and effects / National Research Council. — The National Academies Press, Washington DC. — 2005. — URL: <http://nap.edu/11283>.
206. Nyankson, E. Potential application of Dioctyl Sodium sulfosuccinate salt (DOSS)–Saponin binary dispersant in oil spill remediation: synergistic interaction between DOSS and saponin / E. Nyankson, B. Agyei-Tuffour, K. Efavi // Water, Air, & Soil Pollution. — 2020. — V. 231, N. 2. — P. 76.
207. Мельник, Н. А. Диспергент для очистки поверхности воды от пленочных нефтяных и масляных загрязнений “Очиститель мор ОМ-84” / Н. А. Мельник // Патент № SU853897945A. — 1985.
208. Лабораторные методы оценки эффективности диспергентов, применяемых в различных странах при ликвидации разливов нефти в морских условиях / Б. А. Ананченко и др. // Методология и методы исследований. Модели и прогнозы. — 2021. — Т. 1, № 1. — С. 40–52.

209. Kolpin, D. Pharmaceuticals, Hormones, and Other Organic Wastewater Contaminants in U.S. Streams / D. Kolpin, E. Furlong, M. Meyer, E. Thurman, S. Zaugg, L. Barber, H. Buxton // *Environmental Science & Technology*. — 2002. — V. 36, N. 6. — P. 1202–1211.
210. Юлдашев, Р.И. Разработка биоразлагаемых диспергирующих композиций / Р.И. Юлдашев, Д.А. Куряшов, Р.Р. Мингазов, Н.Ю. Башкирцева // *Практические аспекты нефтепромысловой химии: сборник тезисов докладов научно-практической конференции*. — Уфа, 2022. — С. 146–147.
211. Toro, D. Technical Basis for Narcotic Chemicals and Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Criteria. I. Water and Tissue / D. Toro, J. McGrath, D. Hansen // *Environmental Chemistry*. — 2000. — V. 19. — P. 1951–1970.
212. Niesink, N. Toxicology: Principles and Applications / N. Niesink, J. Vries, M. Hollinger. — CRC-Press. — 1996. — 1284 p.
213. Harvey, R. Evaluation of the aquatic toxicity of sodium dioctyl sulfosuccinate / R. Harvey, L. Kubena, T. Phillips, W. Huff, D. Corrier // *American Journal of Veterinary Research*. — 1989. — V. 50, N. 2. — P. 212–217.
214. Harvey, R. Toxicological effects of sodium dioctyl sulfosuccinate on aquatic organisms / R. Harvey, L. Kubena, T. Phillips, D. Corrier, M. Elissalde, W. Huff // *American Journal of Veterinary Research*. — 1991. — V. 52, N. 2. — P. 233–237.
215. Penagos, C. The surfactant Dioctyl Sodium Sulfosuccinate (DOSS) exposure causes adverse effects in embryos and adults of zebrafish (*Danio rerio*) / C. Penagos, J. Briseno, M. Pimenta, J. Vega, J. Munoz, M. Martinez, R. Canul // *Toxicology and Applied Pharmacology*. — 2022. — V. 443, N. 116019.
216. Iglauer, S. Alkyl Polyglycoside Surfactants for Improved Oil Recovery / S. Iglauer, Y. Wu, P. J. Shuler, M. Blanco, Y. Tang, W. A. Goddard // *Symposium on Improved Oil Recovery*. — Tulsa, Oklahoma. — 2004. — P. 48–59.
217. Kim, J. Effectiveness of a New Water-Based Oil Spill Dispersant Comprised of an Alkyl Polyglycoside / J. Kim, M. Song, T. Kim // *Journal of Surfactants and Detergents*. — 1999. — V. 2. — P. 539–544.
218. Gang, L. Alkyl polyglycoside: a green and efficient surfactant for enhancing heavy oil recovery at high-temperature and high-salinity condition / L. Gang, C. Lifeng, R. Yang, G. Qiao, L. Xingao, Z. Bowen // *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*. — 2019. — V. 9. — P. 2671–2680.
219. Concawe. Generation of biodegradability data on petroleum constituents using enhanced tests (OECD Guideline 301). — 2020. — 22 p.

220. Бобылев, В. Н. Физические свойства наиболее известных химических веществ / В. Н. Бобылев. — РХТУ им. Менделеева. — 2004. — 24 с.
221. Мингазов, Р. Зависимость реологических характеристик межфазных слоев ПАВ на границе раздела фаз углеводород-вода от их строения / Р. Мингазов, Ф. Насырова, М. Валеева, А. Мухаметзянова // Вестник технологического университета. — 2009. — № 19 (20). — С. 63–65.
222. Tirit. Метод висящей капли (оптический метод) [Электронный ресурс]. — URL: https://tirit.org/articles/surface_theory_pendant.php (дата обращения: 13.05.2023).
223. Emerson, Y. Use of the pendant drop method to measure interfacial tension between molten polymers / Y. Emerson, N. Demarquette // Materials Research-Ibero-American Journal of Materials. — 1999. — № 2 (1). — С. 23–32.
224. Kragel, J. Методы измерения реологических свойств межфазных слоев (Экспериментальные методы 2D реологии) / J. Kragel, R. Miller // Коллоидный журнал. — 2009. — № 1. — С. 5–22.
225. Фаткуллина, Д.И. Мезомасштабная установка для моделирования процесса ликвидации аварийных разливов нефти / Д.И. Фаткуллина, Р.И. Юлдашев, Д.А. Куряшов, Р.Р. Мингазов, Н.Ю. Башкирцева // Нефтепромысловая химия: материалы IX Международной (XVII Всероссийской) научно-практической конференции. — Москва, 2022. — С. 235–236.
226. Юлдашев, Р.И. Разработка диспергирующих композиций на основе биоразлагаемых поверхностно-активных веществ / Р.И. Юлдашев, Д.А. Куряшов, Р.Р. Мингазов, Н.Ю. Башкирцева // Актуальные проблемы недропользования: тезисы докладов XVIII Международного форума-конкурса студентов и молодых ученых. — Санкт-Петербург, 2022. — Т. 3. — С. 317–318.
227. Юлдашев, Р.И. Разработка биоразлагаемых диспергирующих композиций / Р.И. Юлдашев, Д.А. Куряшов, Р.Р. Мингазов, Н.Ю. Башкирцева // Нефтепромысловая химия: материалы VIII Международной (XVI Всероссийской) научно-практической конференции. — Москва, 2021. — С. 209–210.
228. Фаткуллина, Д.И. «Зеленые» диспергенты для ликвидации аварийных разливов нефти / Д.И. Фаткуллина, Р.И. Юлдашев, Д.А. Куряшов, Р.Р. Мингазов, Н.Ю. Башкирцева // Нефтепромысловая химия: материалы IX Международной (XVII Всероссийской) научно-практической конференции. — Москва, 2022. — С. 233–234.
229. Юлдашев, Р.И. Влияние температуры окружающей среды на эффективность процесса диспергирования нефти / Р.И. Юлдашев, Д.А. Куряшов, Р.Р. Мингазов, Н.Ю. Башкирцева // Актуальные задачи нефтегазохимического комплекса: материалы XV научно-практической конференции Итогового заседания технологической платформы и I Научной школы молодых ученых. — Москва, 2023. — С. 43–45.

230. Юлдашев Р.И. Анализ диспергирующей эффективности зеленых поверхностно-активных веществ / Р.И. Юлдашев, Н.Ю. Башкирцева, Д.А. Куряшов, Р.Р. Мингазов, Д.И. Фаткуллина // «Вестник технологического университета». – 2024. Т. – 27. № – 4. – С. 67–72.
231. Башкирцева, Н.Ю. Исследование реологических свойств диспергирующей композиции для ликвидации аварийных разливов нефти / Н.Ю. Башкирцева, Д.А. Куряшов, Р.Р. Мингазов, Р.И. Юлдашев, Д.И. Фаткуллина, И.Р. Алтынбаева // Жить в XXI веке – 2023: сборник конкурсных работ на лучшую научно-исследовательскую работу студентов и аспирантов КНИТУ. – Красноярск:
232. Алтынбаева И.Р. Разработка диспергирующих композиций поверхностно-активных веществ на основе биоразлагаемых компонентов для ликвидации аварийных разливов нефти / И.Р. Алтынбаева, Д.И. Фаткуллина, Р.И. Юлдашев // «Наука, образование, производство для противодействия техногенным угрозам и решения экологических проблем (Техносферная безопасность-2023): материалы XX Международной научно-практической конференции». – Уфа: РИЦ УУНиТ, 2023. – С. 328–332.
233. Юлдашев, Р.И. Влияние солености воды на эффективность процесса диспергирования нефти / Р.И. Юлдашев, Д.И. Фаткуллина, Д.А. Куряшов, Р.Р. Мингазов, Н.Ю. Башкирцева // Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды: сборник материалов IX Всероссийской конференции, посвященной 55-летию Чувашского государственного университета имени И.Н. Ульянова. – Чебоксары, 2022. – С. 79–80.
234. Brochu, C. Dispersion of Crude Oil in Seawater: The Role of Synthetic Surfactants / C. Brochu, E. Pelletier, G. Caron, J. Desnoyers // Oil & Chemical Pollution. — 1986. — V. 3, N. 4. — P. 257–279.
235. Walstra, P. Principles of emulsion formation / P. Walstra // Chemical Engineering Science. — 1993. — V. 48. — P. 333–349.
236. Takamura, A. Evaluation of emulsion stability. Effect of Tween Group emulsifiers on stability of o/w type emulsions / A. Takamura, S. Noro, M. Koishi // Chemical & Pharmaceutical Bulletin. — 1979. — V. 27, N. 2. – P. 309–316.
237. Boyd, J. Factors affecting emulsion stability, and the HLB concept / J. Boyd, C. Parkinson, P. Sherman // Journal of Colloid and Interface Science. — 1972. — V. 41. — P. 359–370.
238. Riehm, D. The role of dynamic interfacial phenomena in marine crude oil spill dispersion / D. Riehm. — Ph.D. thesis. — 2014. –121 p.
239. Фаткуллина Д.И. Влияние физических свойств нефти на эффективность применения диспергентов / Д.И. Фаткуллина, Р.И. Юлдашев, Н.Ю. Башкирцева, Д.А. Куряшов, Р.Р. Мингазов // «Вестник технологического университета». – 2024. Т. – 27. № – 11. С. – 36–40.
240. Юлдашев Р.И. Мезомасштабная установка для оценки эффективности диспергентов, применяемых при ликвидации аварийных разливов нефти / Р.И. Юлдашев, Н.Ю. Башкирцева,

- Д.А. Куряшов, Р.Р. Мингазов, Д.И. Фаткуллина // «Вестник технологического университета». — 2024. Т. — 27. № — 5. — С. 25–30.
241. Куряшов Д.А. Изучение влияния высоты морских волн на эффективность диспергента для ликвидации разливов нефти с применением мезомасштабного моделирования / Д.А. Куряшов, Е.А. Латыпова, Р.И. Юлдашев, Д.И. Фаткуллина // Инновации и «зеленые» технологии IV Всероссийская научно-практическая конференция: сборник материалов и докладов. — Самара, 2024. С — 104–108.
242. Zodiatis, G. Operational oil spill modelling assessments / G. Zodiatis, R. Lardner, K. Spanoudaki // Marine Hydrocarbon Spill Assessments. — 2021. — V. 5. — P. 145–197.
243. Carter-Groves, M. Global Dispersant Stockpile: Part of the Industry Solution to Worst Case Scenario Readiness / M. Carter-Groves // International Oil Spill Conference Proceedings. — 2014. — V. 2014, N. 1. — P. 504–515.
244. Oil Spill Response Limited. Logistics Planning Guide. Global Dispersant Stockpile. Revision 7. — URL: <https://www.oilspillresponse.com/globalassets/services/member-response-services/global-dispersant-stockpile/osrl-oper-pla-00903-gds-lpg-v7.pdf>.
245. Поисковая система ФИПС [Электронный ресурс]. — URL: <https://www.fips.ru/elektronnye-servisy/informatsionno-poiskovaya-sistema/> (дата обращения: 31.10.2023).
246. РосТендер [Электронный ресурс]. — URL: <https://rostender.info/> (дата обращения: 31.10.2023).
247. Бакшт, К. Этапы развития рынка — концепция S-образной кривой [Электронный ресурс]. — URL: <https://www.fif.ru/stati/ehrapy-razvitiya-rynka/> (дата обращения: 31.10.2023).
248. SeaNews [Электронный ресурс]. — URL: <https://seanews.ru/> (дата обращения: 31.10.2023).
249. ТрансКонтейнер [Электронный ресурс]. — URL: <https://trcont.com/> (дата обращения: 31.10.2023).
250. Краснополяский, В. Разливы нефти в Арктике: Проблемы и решения / В. Краснополяский // Деловой журнал «Neftegaz.RU». — URL: <https://magazine.neftegaz.ru/articles/ekologiya/473433-razlivy-nefti-v-arktike-problemy-i-resheniya/> (дата обращения: 31.10.2023).
251. Министерство энергетики РФ [Электронный ресурс]. — URL: <https://minenergo.gov.ru/> (дата обращения: 31.10.2023).
252. Терра Экология. Средства для ликвидации разливов нефти в Москве [Электронный ресурс]. — URL: <https://terra-ecology.ru/stati/razlivy-nefti-chem-opasny-i-pochemu-tak-chasto-proisxodyat/> (дата обращения: 31.10.2023).
253. РБК Тренды. Разливы нефти: почему они случаются так часто и можно ли их предотвратить? [Электронный ресурс]. — URL: <https://trends.rbc.ru/trends/green/5fb2784e9a79477fa024d069> (дата обращения: 31.10.2023).

254. Патент РФ №2800052, 17.07.2023 / Состав для очистки поверхности воды от нефтяных загрязнений // Р.И. Юлдашев, Н.Ю. Башкирцева, Д.А. Куряшов, Р.Р. Мингазов, Д.И. Фаткулина.



ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ «ГЕОС»
«Химико-аналитическая лаборатория ООО «ГЕОС»
Аттестат аккредитации №ИЛ 035-21 до 17.09.2024 года в Системе ТЭК СЕРТ
628301, РФ, ХМАО-Югра, г. Нефтеюганск, ул. Строителей, здание № 5а
тел: (3463)283-612, факс (3463)230-751, 238-447, e-mail: ooo.geos@gmail.com



УТВЕРЖДАЮ
Заведующий лабораторией
ООО "ГЕОС"
Калиниченко О.С.
" 30" мая 2023 г.

ПРОТОКОЛ ИСПЫТАНИЙ № 987

1. Испытательная организация, регистрационный номер	«Химико-аналитическая лаборатория ООО «ГЕОС». Аттестат аккредитации №ИЛ 035-21 от 17.09.2021 года в Системе ТЭК СЕРТ. Действителен до 17.09.2024 года
2. Адрес нахождения	628301, РФ, ХМАО-Югра, г. Нефтеюганск, ул. Строителей, здание №5А
3. Заявитель на проведение испытаний	Юлдашев Руслан Ильдарович
4. Наименование объекта испытаний	Нефть Хохряковского м/р входной № 981; Нефть Верхнеколик-еганского м/р входной № 982; Нефть Пермьяковского м/р входной № 983; Нефть Русского м/р входной № 984; Нефть Правдинского м/р входной № 985; Нефть Нагорного м/р входной № 986
5. Дата приёма образца	10 мая 2023г.
6. Вид испытаний	Определение компонентного состава АСПО
7. Даты проведения испытаний	10-30 мая 2023г.

В лабораторию ООО "ГЕОС" поступили пробы для определения компонентного состава АСПО:

- Нефти Хохряковского м/р входной № 981;
- Верхнеколик-Еганского м/р входной № 982;
- Пермьяковского м/р входной № 983;
- Русского м/р входной № 984;
- Правдинского м/р входной № 985;
- Нагорного м/р входной № 986.

Испытания проводили в соответствии с ГОСТ 11858-66 "Нефть и нефтепродукты. Метод определения содержания асфальто-смолистых веществ" и ГОСТ 11851-85 "Нефть. Метод определения парафина".



ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ «ГЕОС»
 «Химико-аналитическая лаборатория ООО «ГЕОС»
 Аттестат аккредитации №ИЛ 035-21 до 17.09.2024 года в Системе ТЭК СЕРТ
 628301, РФ, ХМАО-Югра, г. Нефтеюганск, ул. Строителей, здание № 5а
 тел: (3463)283-612, факс (3463)230-751, 238-447, e-mail: ooo.geos@gmail.com

Результаты испытания:

№ п/п	Наименование показателей	Содержание асфальтенов, % от исходного образца.	Содержание силикагелевых смол, % от исходного образца.	Массовая доля парафина, %.
1	Нефть Хохряковского м/р входной № 981	0,93	31,91	0,34
2	Нефть Верхнеколик- Еганского м/р входной № 982	0,62	19,58	1,94
3	Нефть Пермьяковского м/р входной № 983	3,40	6,21	11,36
4	Нефть Русского м/р входной № 984	1,40	11,34	20,4
5	Нефть Правдинского м/р входной № 985;	6,67	3,09	23,88
6	Нефть Нагорного м/р входной № 986	3,26	33,22	24,38

Используемые СИ и ИО:

- Весы лабораторные электронные НТН-220СЕ, зав.№101852270, свидетельство о поверке № С-ВЯ/15-06-022/166090570 до 14.06.2023г.
- Электропечь сопротивления низкотемпературная СНОЛ 58/350, зав.№17815, протокол аттестации 3403561/4046/2 до 29.06.2023г.

Протокол составил

Инженер ХАЛ

Дата подписания протокола

Семёновых Е.А.

30 мая 2023г.

Дополнительная информация:

- Результаты испытаний распространяются только на предоставленные к исследованию образцы.
- Отпечатано в 2-х экземплярах. Один экземпляр передан Заказчику, второй экземпляр храниться в химико-аналитической лаборатории ООО «ГЕОС»
- Протокол испытаний/копии протокола испытаний без подписи не действительны.