

На правах рукописи



Юлдашев Руслан Ильдарович

Диспергирующие композиции для ликвидации аварийных разливов нефти на морских акваториях объектов нефтехимической отрасли

1.4.12. Нефтехимия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Казань – 2025

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Башкирцева Наталья Юрьевна

Официальные оппоненты: **Силин Михаил Александрович**,
доктор химических наук, профессор, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина» (г. Москва), кафедра технологии химических веществ для нефтяной и газовой промышленности, заведующий кафедрой;

Мартинсон Екатерина Александровна,
кандидат технических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Вятский государственный университет» (г. Киров), кафедра биотехнологии, заведующий кафедрой

Ведущая организация: федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет»

Защита диссертации состоится «15» мая 2025 года в 10.00 на заседании диссертационного совета 24.2.312.06, созданного на базе ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», по адресу: 420015, г. Казань, К. Маркса, д. 68, зал заседаний Ученого совета - каб. 330.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» и на сайте www.kstu.ru/servlet/contentblob?id=533986

Автореферат диссертации разослан « » _____ 2025 года.

Ученый секретарь диссертационного совета 24.2.312.06, доктор химических наук



Петрова Екатерина Владимировна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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.

Основные 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе проводится всесторонний анализ существующих методов ликвидации аварийных разливов нефти: механические, термические, биологические и физико-химические методы. Особое внимание уделено применению диспергирующих композиций, как методу ликвидации аварийных разливов нефти (далее – ЛАРН), позволяющему эффективно бороться с радужными пленками и нефтяными разливами большого объема.

В основе работы диспергирующих композиций лежит механизм снижения межфазного натяжения с помощью ПАВ и разрушение нефтяного пятна на мельчайшие капли под влиянием энергии перемешивания волн и подводных потоков. Нефть, подвергшаяся процессу диспергирования, служит питательной средой для бактерий-деструкторов, находящихся в толще воды, которые в процессе своей жизнедеятельности разлагают ее на углекислый газ и воду. Таким образом достигается очистка поверхности морских акваторий от нефтяных загрязнений.

Во второй главе обоснован выбор объектов исследования, приведены показатели их токсичности и биодegradации. В качестве активной основы разрабатываемых диспергирующих композиций предлагаются такие классы ПАВ, как алкилглюкозиды и алкилсорбитаны. Согласно классификации Л. Лесникова и К. Врочинского данные вещества относятся к классу малотоксичных и очень слаботоксичных веществ. Их применение позволит устранить главную проблему существующих на рынке импортных композиций – риск вторичного загрязнения окружающей среды компонентами состава.

Описаны методы исследования, включающие тензиометрию для определения межфазного натяжения, межфазную реологию для оценки структурно-механических свойств адсорбционных слоев. Для определения эффективности диспергирующей композиции использовался метод Baffled Flask Test (далее – BFT), так как в данном методе размер частиц, образующихся при разрушении нефтяной пленки, соответствует размеру частиц, образующихся при промышленном использовании диспергентов. Под эффективностью диспергирования понимается отношение количества нефти, подвергшейся процессу диспергирования, к общему количеству нефти, находящемуся на поверхности воды до начала процесса. Для метода BFT минимальный допустимый порог эффективности составляет $50\% \pm 5\%$, ниже данного значения диспергент считается неэффективным.

Поскольку разработанный состав должен применяться для ликвидации разливов различных нефтей, диспергирующая эффективность объектов исследования оценивалась на нефтях с разных месторождений Российской Федерации (таблица 1).

Таблица 1 – Характеристики исследуемых нефтей

Месторождение	Плотность, г/см ³	Вязкость, мм ² /с	Содержание парафинов, %	Содержа ние смола, %	Содержание асфальтенов, %
Вернеколик-Еганское	0,808	3,6	2,4	20,1	0,9
Хохряковское	0,831	7,3	0,4	32,3	1,4
Правдинское	0,858	13,6	24,2	4,1	6,8
Нагорное (Турней)	0,896	54	19,1	29,1	4
Русское	0,939	522	21,9	10,2	1,2

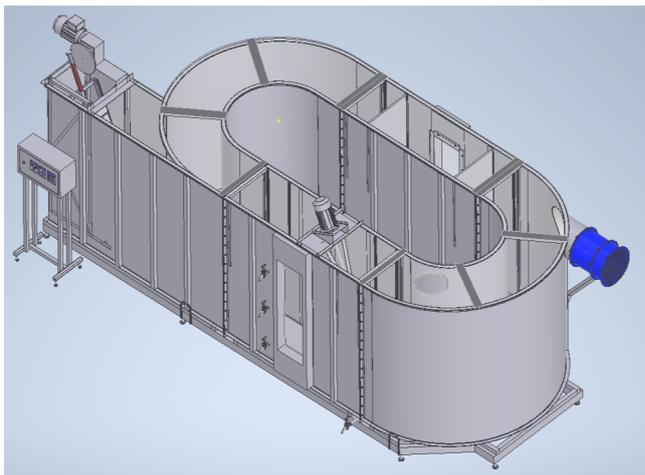


Рисунок 1 – 3D модель мезомасштабной установки (общий вид)

Пока нефтяное пятно находится на поверхности воды, на него воздействуют различные факторы окружающей среды, которые приводят к ряду изменений его свойств. Не все факторы можно оценить в лабораторных условиях, необходимы либо натурные испытания, либо мезомасштабное тестирование.

Поэтому была сконструирована и построена пятая в мире и первая в России мезомасштабная установка, которая, в отличие от остальных, может моделировать комплексное воздействие процесса выветривания на нефтяное пятно.

Сконструированная установка представляет собой кольцевой бассейн, вмещающий 5 м³ воды. Она снабжена генератором волн для создания волн различной частоты и амплитуды, импеллером для моделирования подводного течения, воздушным вентилятором для формирования потока воздуха над поверхностью воды и нефтяного пятна, а также источником ультрафиолетового излучения для оценки процессов фотокаталитического окисления нефти.

Это позволяет оценить диспергирующую способность разработанных композиций на нефть, которая уже находилась в воде некоторое время, обеспечивая максимальное соответствие результатам реальных условий разлива, и возможность проведения пилотных испытаний для новых композиций. 3D модель мезомасштабной установки представлена на рисунке 1. Для работы на мезомасштабной установке была разработана методика оценки эффективности диспергирования на поверхности при одновременно варьирующихся факторах окружающей среды, таких как температура, высота и частота волн, скорость потока воздуха, интенсивность подводного течения и влияние ультрафиолетового излучения.

В третьей главе проводится оценка диспергирующей способности индивидуальных ПАВ, входящих в состав композиции. Несмотря на то, что диспергирующая способность современных реагентов для разрушения нефтяных разливов находится на достаточно высоком уровне, есть необходимость в большей универсальности их применения, связанной с расширением диапазона климатических условий, а также в исключении возможности вторичного загрязнения окружающей среды их компонентами. По этой причине диспергирующая способность объектов исследования должна превосходить эффективность наиболее распространенного диспергента Corexit 9527, и содержать только нетоксичные компоненты.

Исходя из этого, были выбраны алкилгликозиды и алкилсорбитаны. Алкилгликозиды синтезируются из растительных масел и крахмалосодержащих культур, что обеспечивает их высокую способность к биоразложению, и обладают высокой поверхностной активностью. Алкилсорбитаны также обладают высокой диспергирующей способностью и используются как в косметической, так и в пищевой промышленности в качестве эмульгаторов.

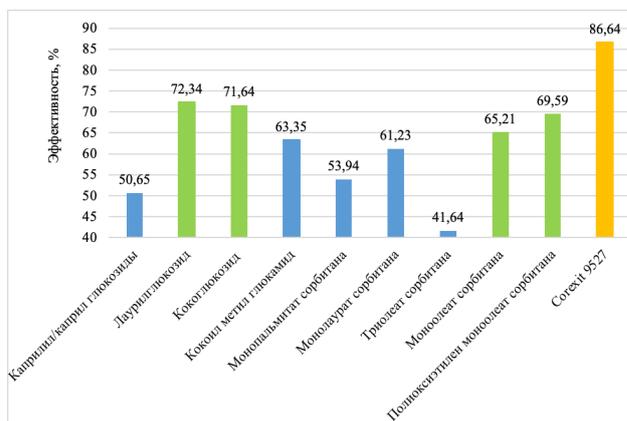


Рисунок 2 – Диспергирующая способность индивидуальных ПАВ по методу ВФТ

По результатам проверки диспергирующей способности объектов исследования (рисунок 2) было установлено, что из группы алкилглюкозидов два ПАВ – лаурилглюкозид и кокоглюкозид – продемонстрировали наиболее близкую диспергирующую способность к эффективности Corexit 9527. А из группы алкилсорбитанов монолеат сорбитан и полиоксиэтилен монолеат сорбитан обладают приемлемой эффективностью для дальнейшей работы с ними.

С целью повышения диспергирующей эффективности отобранных объектов исследования на их основе проводилась **разработка диспергирующей композиции**.

В основе создания диспергирующих композиций на базе алкилглюкозидов и алкилсорбитанов лежит принцип, согласно которому смеси неионогенных ПАВ обладают наилучшей диспергирующей способностью, если значение гидрофильно-липофильного баланса (далее – ГЛБ) лежит в диапазоне от 9 до 13, который достигается смешением неионогенных ПАВ с максимально различными значениями ГЛБ. На рисунке 3 представлено изменение диспергирующей способности смесей алкилсорбитанов в зависимости от ГЛБ. Было установлено, что наибольшей диспергирующей способностью обладает композиция №3 с ГЛБ 9,7, с равным содержанием алкилсорбитанов. Для смесей алкилглюкозидов смешение не проводилось, так как они имеют близкие значения ГЛБ.

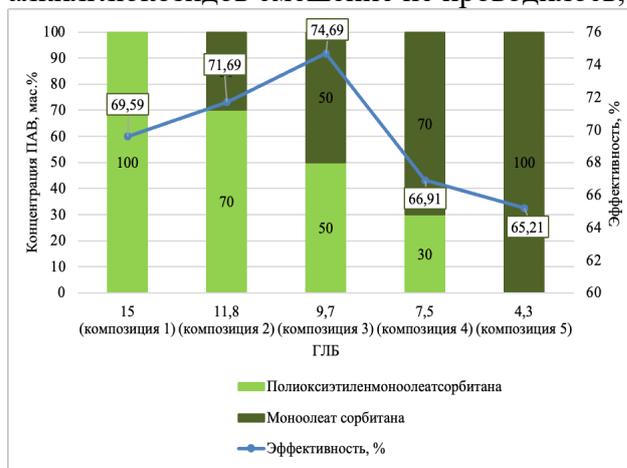


Рисунок 3 – Диспергирующая способность сорбитанов в разных соотношениях

Для дальнейшего увеличения диспергирующей способности создавались трехкомпонентные системы ПАВ (рисунок 4). К алкилсорбитанам, находящимся в равных пропорциях относительно друг друга, по отдельности добавлялись алкилглюкозиды (кокоглюкозид и лаурилглюкозид). В качестве растворителя использовался пропиленгликоль в количестве 35 мас.%. На нижнем графике показаны значения диспергирующей способности этих смесей, а также соответствующие им значения ГЛБ.

Наибольшая эффективность была зафиксирована у композиции №6 с ГЛБ 10,3 и составила она 86,8%, что превосходит промышленный состав Corexit 9527. Дальнейшие исследования были проведены с композицией №6.

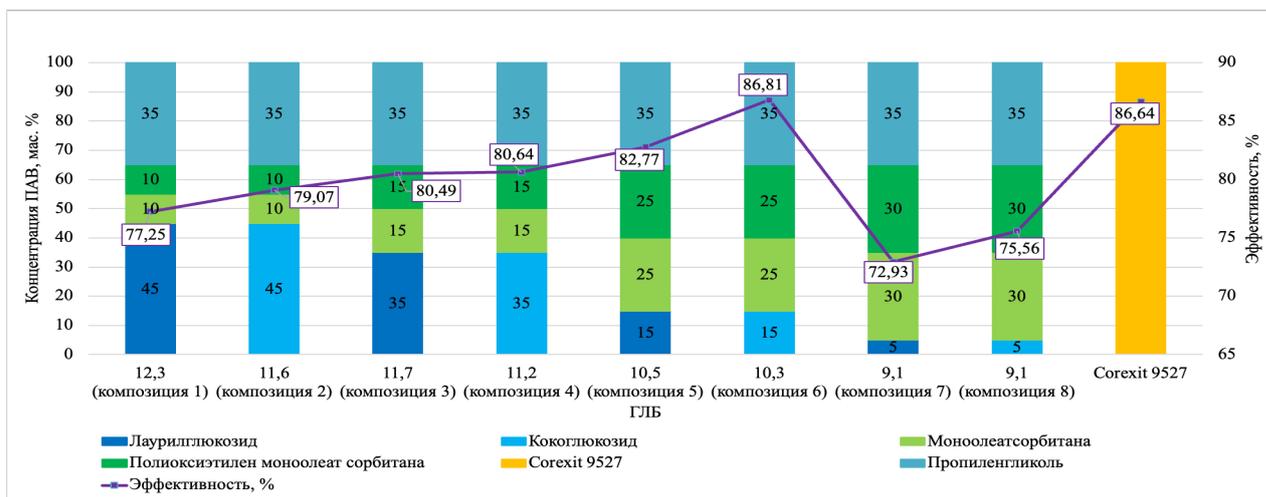


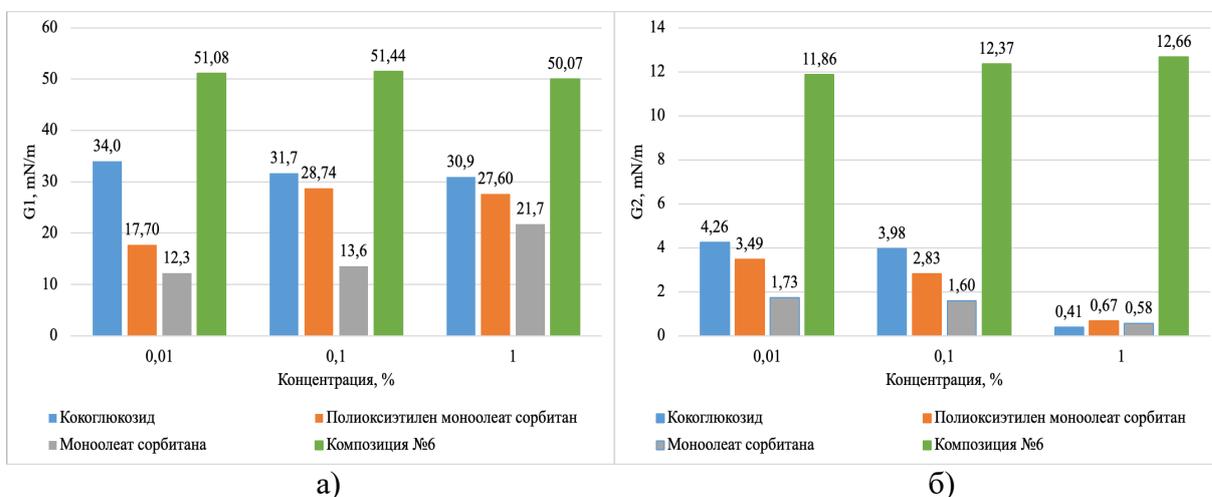
Рисунок 4 – Диспергирующая способность композиций

Эффективность процесса диспергирования во многом зависит от отсутствия протекания процесса коалесценции между каплями рассеянной нефти, что определяется прочностью их межфазных слоев, образующихся при работе диспергирующей композиции.

Исследование **реологических характеристик межфазных слоев** необходимо для раскрытия механизма, лежащего в основе улучшения диспергирующей способности при смешении индивидуальных ПАВ. В результате их комбинирования при определенных условиях наблюдается увеличение диспергирующей эффективности, что свидетельствует о наличии синергетического эффекта.

При исследовании реологических характеристик композиции №6 было установлено, что значения модуля упругости и модуля вязкости данной композиции значительно выше, чем соответствующие значения для индивидуальных ПАВ, входящих в ее состав. Большее значение модуля упругости по сравнению с модулем вязкости (рисунок 5) при всех исследуемых концентрациях свидетельствует о том, что образующийся смешанный адсорбционный слой обладает большей прочностью и эластичностью. Это положительно влияет на способность образующейся эмульсии сопротивляться процессу коалесценции.

Таким образом, различная структура и значения ГЛБ монолеат сорбитана, полиоксиэтилен монолеат сорбитана и кокоглюкозида приводят 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.



а)

б)

Рисунок 5 – Изменение модуля упругости (а) и модуля вязкости (б) в зависимости от концентрации ПАВ

Необходимо понимать, как свойства разработанной диспергирующей композиции изменяются в зависимости от условий разлива, которые включают свойства пролитой нефти и параметры окружающей среды. **Испытания разработанной композиции в лабораторных условиях** с использованием метода ВФТ показали, что изменение плотности и вязкости нефти (рисунок 6) оказывает сильное воздействие на эффективность процесса диспергирования.

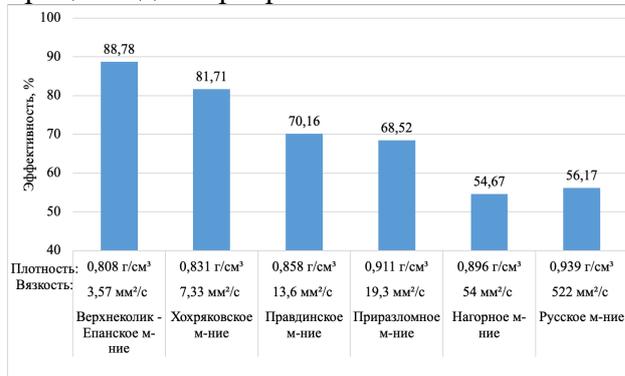


Рисунок 6 – Влияние вязкости нефти на эффективность диспергирующей композиции

При рассеивании сверхлегкой нефти Верхнеколик-Еганского месторождения композиция показывает высокое значение эффективности, равное 88,8%. В случае тяжелых и битуминозных нефтей наблюдается снижение эффективности почти на 30% по сравнению с легкими нефтями. Для этих типов нефтей диспергирующая способность составляет около 55%, при этом не выходит за минимально допустимый порог.

Снижение эффективности диспергирования с ростом вязкости нефти обусловлено тем, что в случае вязкой нефти на поверхности воды формируется пятно, которое за счет воздействия волн плохо рассеивается. Кроме того, снижение эффективности диспергирования вязких нефтей может быть обусловлено плохим смешиванием нефти с диспергентом, который попадая на пленку вязкой нефти, смывается с нее морской водой, не успевая адсорбироваться на границе «нефть-вода».

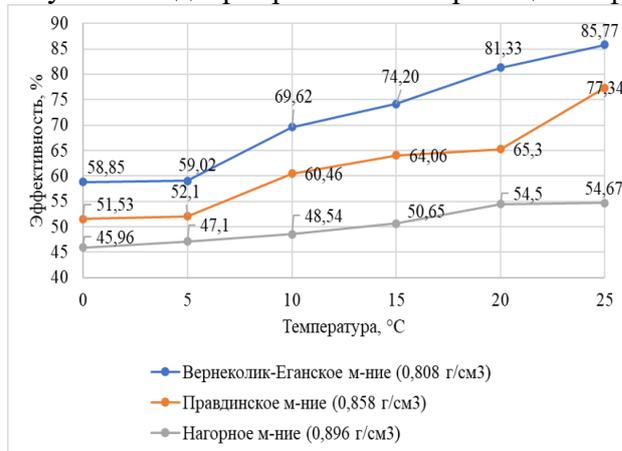


Рисунок 7 – Влияние температуры окружающей среды на эффективность диспергирующей композиции

Температурный фактор (рисунок 7) играет важную роль в эффективности процесса диспергирования. Эксперименты, проведенные при температуре от 0°C до 25°C, показали, что эффективность диспергирования возрастает с увеличением температуры. В первую очередь при более высокой температуре нефть обладает меньшей вязкостью и, как было указано выше, способствует лучшему смешению нефти с диспергентом и более легкому разрушению под воздействием волн (рисунок 6).

Так, при температуре 25°C степень диспергирования Верхнеколик-Еганской нефти составляет 85,8%. При снижении температуры до 0°C эффективность уменьшается до 58,9%.

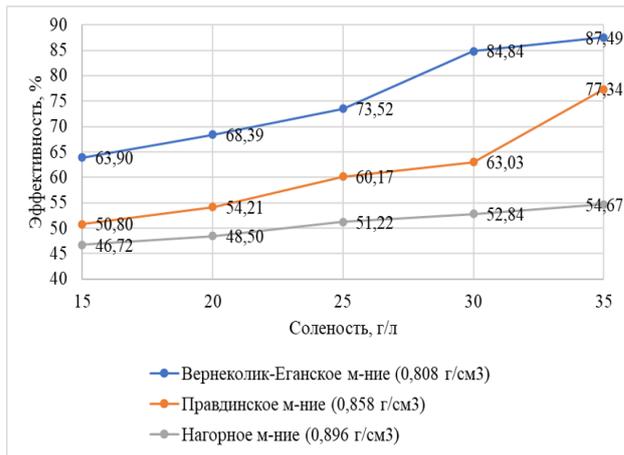


Рисунок 8 – Влияние солености воды на эффективность диспергирующей композиции

Соленость воды (рисунок 8) также существенно влияет на эффективность диспергирования. С ростом солености воды до 35 г/л, эффективность действия композиционного состава возрастает почти на 25%, что делает возможным применение разработанной композиции в любых акваториях мирового океана. По-видимому, это связано с тем, что минеральные соли, растворенные в морской воде, способны изменять гидрофильно-липофильный баланс ПАВ, входящих в состав исследуемой композиции, улучшая их растворимость.

В условиях солености в 35 г/л, характерной для морской воды, при диспергировании легкой нефти Верхнеколик-Еганского месторождения разработанная композиция показывает эффективность 87,5%. Снижение солености воды до 15 г/л привело к снижению эффективности до 63,9%. При диспергировании тяжелой нефти при солености воды 15 г/л эффективность разработанной композиции снижается, но остается в допустимых рамках ($50 \pm 5\%$) по методу ВФТ.

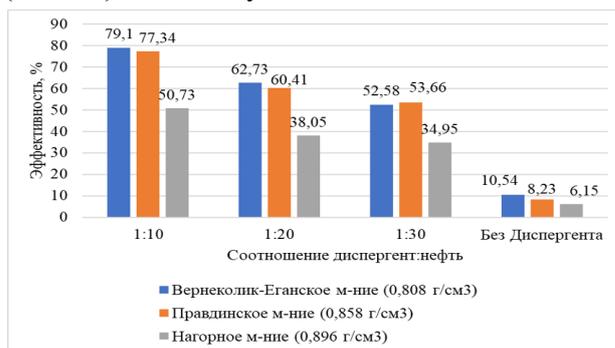


Рисунок 9 – Влияние соотношения диспергент:нефть на эффективность диспергирующей композиции

Отношение диспергента к нефти (ОДН), допустимое для ликвидации разливов на территории Российской Федерации, регламентируется нормативными документами и не должно превышать 1:10. Ожидается, что рост количества диспергирующего состава относительно количества нефти будет увеличивать общую эффективность процесса. Такая зависимость подтверждается экспериментальными данными рисунка 9.

Примечательным является то, что использование даже минимального соотношения 1:30 приводит к высокому показателю разрушения нефтяного загрязнения и по сравнению с естественным диспергированием превышает его в 5 раз.

Как было сказано ранее, **испытания на мезомасштабной установке** являются единственным методом тестирования, способным отразить комплексное влияние процесса выветривания на эффективность диспергирования разработанной композиции. Кроме температурного фактора, данный процесс включает влияние: подводного течения, высоты волн, скорости потоков воздуха над нефтяным пятном, а также фотокаталитического окисления нефти.

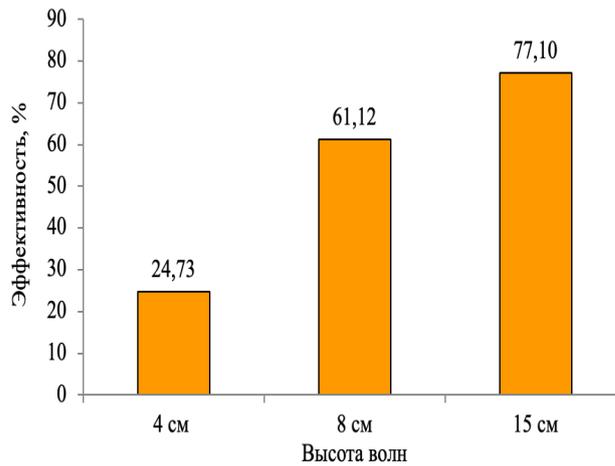


Рисунок 10 – Результаты испытаний диспергирующей способности композиции №6 на мезомасштабной установке при изменении высоты волн

На первом этапе была определена оптимальная высота волны для проведения исследований. Под воздействием океанских волн и подводных течений нефтяное пятно распадается на мелкие капли, которые остаются во взвешенном состоянии в воде и постепенно разбавляются до безопасных концентраций. Мелкие капли имеют меньшую плавучесть, что препятствует их возврату на поверхность, и повторному формированию на поверхности воды нефтяной пленки, тем самым обеспечивая более длительное нахождение нефти в воде и ее лучшее рассеивание.

При этом загрязнение не остается в воде, а становится питательной средой для бактерий, уже присутствующих в водной среде. Важно определить оптимальную высоту волн, поскольку при малой высоте волны и, соответственно, низкой энергии перемешивания даже эффективные композиции не смогут разрушить нефтяное пятно. В то же время при высокой высоте волны и, следовательно, большой энергии перемешивания эффективным становится даже процесс естественного диспергирования.

Исследования показали (рисунок 10), что с увеличением высоты волн от 4 до 15 см эффективность диспергирования возрастает с 25 до 77%. Рост эффективности диспергирования происходит линейно с увеличением высоты волны, без выраженных пиков. Поэтому в качестве оптимальной была выбрана высота волны 8 см, которая позволяет наиболее корректно оценивать диспергирующую способность исследуемых составов.

Все исследования на мезомасштабной установке проводились при следующих условиях: нефть Правдинского месторождения (плотность – 0,858 г/см³, вязкость – 13,6 мм²/с), толщина пленки нефти – 5 мм, скорость течения воды в канале – 0,35 м/с, скорость ветра – 3,5 м/с, высота волн – 8 см. Исключение составили эксперименты по определению влияния толщины пленки нефти и процесса ее выветривания. Для этих исследований была выбрана нефть Хохряковского месторождения, так как она позволяет обеспечить равномерное растекание пленки по поверхности воды. Кроме того, эта нефть содержит значительное количество легколетучих компонентов, что делает возможным ее интенсивное выветривание в течение 48 часов. Для изучения влияния процесса каталитического окисления использовалась нефть Русского месторождения, так как тяжелые нефти более подвержены окислению своих компонентов под воздействием кислорода воздуха.

Как указывалось ранее, нефтяные загрязнения морских акваторий при техногенных авариях и катастрофах на объектах нефтехимической отрасли могут происходить в различных климатических условиях с участием нефтей разного состава. Поэтому необходимо всесторонне оценить влияние этих факторов на эффективность работы разработанного диспергирующего состава. В таблице 2 показаны результаты экспериментов, проведенных на мезомасштабной установке.

Таблица 2 – Результаты исследования диспергирующей эффективности составов при влиянии разных факторов окружающей среды и процессов 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

Исследование влияния плотности и вязкости нефти на мезомасштабной установке показало аналогичные зависимости, как и при использовании метода ВFT, а именно: с ростом плотности и вязкости нефти эффективность композиции снижается незначительно и находится в пределах требуемых значений. Легкая нефть Хохряковского месторождения показала эффективность в 63,9%, что на 18% ниже, чем при лабораторном тестировании. Снижение эффективности нефти Правдинского месторождения составило 10%. Тяжелую нефть удалось разрушить на 57,1%, этот результат выше, чем при лабораторном тестировании на 2,5%. Тогда как для Corexit она не достигает нижнего порога эффективности для тяжелой нефти даже при максимальном соотношении 1:10.

Плотность и вязкость являются критически важными параметрами, определяющими эффективность диспергентов. Нефти с низкими плотностью и 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. Эти данные подчеркивают необходимость выбора подходящего диспергента и условий его применения в зависимости от физических свойств нефти.

Исследование соотношения диспергент:нефть показало, что приемлемый показатель эффективности достигается при соотношении 1:30. При увеличении доли диспергента до 1:20 и 1:10 наблюдалось незначительное повышение эффективности, что неоправданно с точки зрения дополнительных затрат на увеличение концентрации диспергента.

Промышленный аналог Cogehit показывает меньшее значение эффективности при всех ОДН, при 1:30 эффективность аналога крайне низкая, что говорит о невозможности его использования в данных соотношениях диспергент:нефть.

Поскольку среднегодовая температура значительно варьируется в разных акваториях мира, была проведена оценка влияния температуры в широком диапазоне. Градиент в 25 градусов снижает эффективность диспергирования на 10%. У промышленного аналога снижение диспергирующей способности меньше, но общая эффективность на 20% ниже, чем у разработанного состава, и не достигает минимального порога. Повышение температуры оказывает влияние на эффективность диспергирования нефти, что особенно ярко проявляется для легких нефтей с низкой плотностью.

Помимо значительной вариативности температур, мировые акватории также характеризуются большим разбросом показателей солености воды. Было установлено, что в условиях мезомасштабного тестирования при изменении солености воды с 15 г/л до 35 г/л эффективность процесса диспергирования Правдинской нефти даже при температуре 10⁰ С возрастает на 10%.

Сравнение данных, полученных при исследовании диспергирующей эффективности методом VFT и мезомасштабным тестированием, показало, что выявленные зависимости коррелируют, однако диспергирующая способность при мезомасштабном тестировании в среднем на 10% ниже. Это обусловлено тем, что на мезомасштабной установке происходит комплексное воздействие факторов, объединенных понятием **выветривание**.

Процесс нахождения нефтяного пятна на поверхности воды сопровождается дрейфом и растеканием. Помимо увеличения площади загрязнения, изменяется толщина нефтяного слоя: от значительных толщин в начале до нескольких микрон спустя время. Процесс диспергирования может начаться в любой из этих моментов, поэтому важно оценить эффективность диспергирующей композиции на слоях нефти различной толщины.

Исследование показало, что увеличение толщины пленки нефти с 1 мм до 5 мм снижает ее диспергирование лишь на 3% для разработанного состава и почти на 7% для Cogehit 9527. Это связано с тем, что при большей толщине нефтяного пятна состав менее эффективно проникает в глубь нефтяной пленки, кроме того, увеличение толщины нефтяной пленки негативно влияет на ее способность к механическому диспергированию за счет перемешивания. Более высокая эффективность разработанного состава на пленках большей толщины позволяет использовать его в самом начале ликвидации аварий, как самостоятельный метод ликвидации, так и при разливах в Арктике, где толщина пленок между льдинами достигает высоких значений. На тестируемых толщинах нефтяной пленки разработанная диспергирующая композиция демонстрирует эффективность, значительно превышающую минимальный порог в 50%.

Процессы выветривания существенно влияют на возможность эффективного диспергирования нефти, при этом интенсивность их влияния зависит от свойств пролитого сырья. При нахождении нефтяного пятна на поверхности, из его объема испаряются легкие углеводороды. В среднем, за первые сутки после разлива нефтяное пятно может потерять до 30% своей массы, а в случае с углеводородными топливами эта потеря может достигать 80% в течение 2-3 суток. Поэтому для данного эксперимента взята легкая нефть Хохряковского месторождения.

В настоящей работе установлено, что выветренная нефть не оказывает сильного влияния на диспергирующую способность композиции. Свежая нефть, недавно попавшая на поверхность воды, легко поддавалась диспергированию, и эффективность составляла около 64%. По мере выветривания нефти, под действием потоков воздуха в течение 48 часов, эффективность диспергирования снизилась всего лишь на 3%.

Ввиду постоянного увеличения поверхности нефтяного пятна огромную роль играют процессы, связанные с изменением свойств нефти в результате УФ-излучения и соответственно ее склонности к диспергированию. Поэтому термин «выветривание» включает в себя не только испарение легких углеводородов, но и процесс

фотокаталитического окисления, которое происходит под воздействием ультрафиолетового излучения и кислорода.

Эксперименты показали, что разработанные композиции имеют удовлетворительные результаты даже при диспергировании выветренной битуминозной нефти Русского месторождения, сохраняя эффективность на уровне 58%. Процесс фотокаталитического окисления является ключевым фактором, снижающим эффективность процесса диспергирования.

Во всех проведенных экспериментах диспергирующая эффективность разработанной композиции на основе алкилглюкозида и алкилсорбитанов превышает эффективность промышленного состава Corexit 9527 и соответствует требованиям для промышленного применения в отличие от импортного аналога.

Как было продемонстрировано выше, относительно лабораторного метода ВФТ данные диспергирующей способности, полученные на мезомасштабной установке для всех исследуемых факторов ниже на 10%. Это подтверждает необходимость проведения мезомасштабных тестирований для корректной оценки эффективности диспергентов перед их промышленным внедрением для определения возможных условий применения в зависимости от климатических условий региона, а также свойств нефти и воды.

В четвертой главе показано, что стратегический запас диспергирующих композиций должен быть не ниже объема, обеспечивающего возможность ЛАРН в течение 30 дней, и составляет в зависимости от суммарного объемов добычи и транспорта от 5 до 10 тыс. тонн. Также представлен подробный анализ рынка диспергирующих композиций РФ, который в настоящее время представлен импортными реагентами.

Разработанная композиция на основе алкилглюкозидов и алкилсорбитанов для ликвидации последствий аварийных разливов нефти на объектах нефтехимической отрасли по эффективности превосходит импортные аналоги, при этом её себестоимость примерно на 30% ниже. Данная композиция защищена патентом RU 2800052 «Состав для очистки поверхности воды от нефтяных загрязнений» и может применяться для рассеивания нефтяной пленки повышенной толщины при загрязнении морских акваторий в широком диапазоне климатических условий.

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 ВФТ) 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 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 работ, опубликованных по теме диссертации:

Статьи в рецензируемых научных журналах и изданиях, рекомендованных ВАК для размещения материалов диссертаций:

1. **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, Е.А. Латыпова // Вестник технологического университета. – 2024. – Т. 27. – № 4. – С. 67-72.
2. **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, Е.А. Латыпова // Вестник технологического университета. – 2024. – Т. 27. – № 5. – С. 25-30.
3. 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. 96-101.

Публикации в сборниках трудов научных конференций:

4. **Юлдашев, Р.И.** Разработка биоразлагаемых диспергирующих композиций / Р.И. Юлдашев, Д.А. Куряшов, Р.Р. Мингазов, Н.Ю. Башкирцева // Нефтепромышленная химия: материалы VIII Международной (XVI Всероссийской) научно-практической конференции. – Москва, 2021. – С. 209-210.

5. 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.
6. 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.
7. **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.
8. **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.
9. **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.
10. 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.
11. 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: Изд-во Научно-инновационный центр, 2023. – С. 142-146.
12. 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.
13. **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.
14. 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.
15. 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.

Патентные документы:

16. 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. Фаткуллина.