

УДК: 546-3, 661.11, 661.17

ГОРЕНИЕ НЕФТЯНЫХ СЛОЕВ НА ПОВЕРХНОСТИ ВОДЫ

З.А.Мансуров¹, Б.Т.Лесбаев¹, Н.Г.Приходько¹, Б.К.Тулеутаев¹, Д.Д.Приймак¹, Ю.В.Казаков¹,
Ж.А.Кулекеев², Г.К.Нуртаева², А.Н.Джунусов¹, Н.К.Смайлов¹, Б.З.Мансуров¹, Б.Г.Топанов¹

¹РГП «Институт проблем горения»

480012, ул. Богенбай батыра, 172, Алматы, Казахстан, E-mail: zmansurov@kaznu.kz

²Казахский институт нефти и газа

Аннотация

В работе приведены результаты исследования процесса горения нефти на поверхности воды с месторождения Каражанбас. Исследовано влияние синтетического сорбента на процесс поджига и горения нефтяного слоя на воде. Исследованы температурные характеристики пламени, а также нефтяного и прилегающего водного слоя. Определена минимальная толщина нефтяного слоя на водной поверхности, при котором возможен процесс горения. Установлены состав и свойства остаточных продуктов горения нефти. Исследован состав и структура образующейся сажи. Результаты исследования могут быть использованы при разработке и создании средств и способов для ликвидации нефтяных разливов с использованием процессов горения.

Ключевые слова: нефть, горение, сорбент

Введение

Аварийные разливы нефти при транспортировке их водным путем, с морских нефтяных буровых установок и других источников наносят ощутимый вред экосистеме и приводят к негативным и социальным последствиям. Независимо от категории разлива нефти, первые меры по его ликвидации должны быть направлены на быструю локализацию во избежание распространения дальнейшего загрязнения новых участков. Нефть, попадая на водную поверхность, препятствует проникновению достаточного количества солнечного света и снижает уровень растворенного в воде кислорода и это приносит огромный вред флоре и фауне водных акваторий. Поэтому разработка эффективных методов ликвидации нефтяных разливов является задачей исключительной важности.

Распространенным методом сбора нефти с поверхности воды остается механический способ. Этот способ применяется для удаления нефтяных разливов больших объемов (при толщине слоя 10 мм и более) и он эффективен только в условиях спокойной воды. Этот способ требует сооружения отстойников для отделения нефти от воды на местах и это основной недостаток. Другой подход заключается в использовании различных адсорбционных материалов, которые адсорбируют нефть из воды. Он эффективен при удалении тонких сло-

ев. Проблемой этого метода является решение вопроса транспортировки, размещения и утилизации загрязненного нефтью сорбента. Третье направление, которое развивается при решении проблем ликвидации нефтяных разливов, это биологическое. Биотехнологии применимы только в теплый период и требуют значительного времени на переработку нефти (2-4 месяца). Кроме того, при наличии нефтяной пленки доступ кислорода в воду прекращается, растительность и животные гибнут, прежде чем бактерии успевают разрушить нефтепродукты.

В настоящее время все чаще применяется еще один способ ликвидации разливов нефти – это выжигание. Несмотря на то, что происходит загрязнение воздушного пространства за счет образующихся газообразных продуктов и сажи с высокой концентрацией канцерогенных соединений, он имеет свои преимущества. Для всех перечисленных методов ликвидации разливов критическое значение имеет время. Как только нефть разливается на воде, она начинает растекаться, испаряться и превращаться в эмульсию, рис. 1 [1].

С течением времени разлитую нефть, становится сложнее отслеживать, удерживать и извлекать или обрабатывать. Вследствие этого быстрая мобилизация и развертывание оборудования по ликвидации разливов нефти имеет важное значение, и метод сжигания нефти, по сравнению с другими методами, остается самым эффективным и быстрым способом.

В работе [2] проведено экспериментальное исследование процесса воспламенения и горения водно-нефтяной эмульсии и, используя полученные результаты, построена математическая модель процесса.

В таблице 1 приведен сравнительный анализ методов ликвидации аварийных разливов нефти [3].



Рис. 1 – Поведение нефти при разливе в условиях чистой воды

Таблица 1 – Сравнительный анализ методов ликвидации аварийных разливов нефти

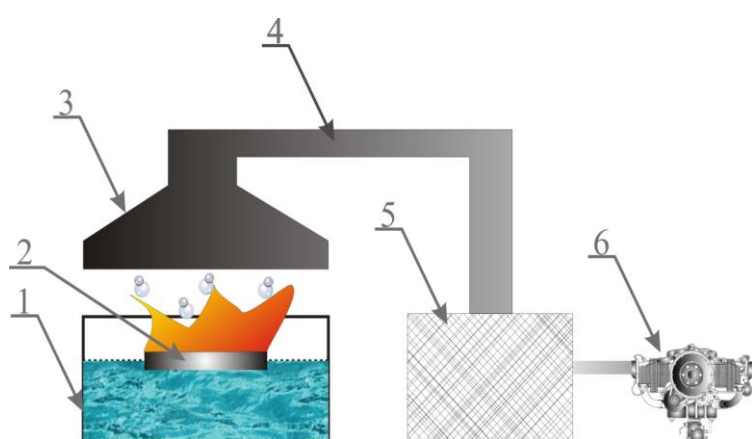
| Методы ликвидации | Возможность применения | Достоинства | Недостатки |
|--|--|---|--|
| Термический | При толщине пленки более 3 мм, скорости ветра менее 35 км/ч, безопасном расстоянии до 10 км от места сжигания по направлению ветра; дополнительные противопожарные меры | Быстрота ликвидации аварийного разлива нефти; применение при ликвидации малого количества технических средств; минимальные затраты | Осуществление дополнительных мер пожарной безопасности; образование из-за неполного сгорания нефти стойких канцерогенных веществ |
| Механический | При соответствии технических характеристик используемых средств условиям разлива | Высокая эффективность при проведении работ; возможность сбора различных видов нефти; все-сезонное использование данного метода | Остаточная тонкая пленка нефти на поверхности воды в местах механического сбора |
| Физико-химический (использование диспергентов и сорбентов) | Диспергенты: как вспомогательный метод в тех случаях, когда механический сбор нефти невозможен; при глубине свыше 10 мм, температуре воды ниже 5 °C и наружного воздуха ниже 10 °C | Диспергенты: возможность оперативного проведения ликвидации; использование с различными техническими средствами. Сорбенты: независимость применения от внешних условий; минимальные расходы на хранение и транспортировку | Диспергенты: токсичность; ограниченность применения по температуре |
| Биологический | Как дополнительный метод: на водной поверхности – при толщине пленки не менее 0,1 мм; на почве – при строгом выполнении комплекса сопроводительных мероприятий | Минимальный дополнительный ущерб от проведения операций по ликвидации разлива | Трудоемкость сопроводительных мероприятий; продолжительные сроки ликвидации разливов |

Термический метод основан на выжигании слоя нефти непосредственно после загрязнения. Воспламенение нефти осуществляется различными способами, но наиболее распространенный метод – это с применением специальных запальных устройств. Для воспламенения и горения требуется соответствующая толщина нефтяного слоя, что требует предварительной локализации нефти с использованием боновых заграждений или естественных преград. При этом подветренный выброс загрязняющих веществ в результате горения нефти должен быть ниже пороговых уровней для уязвимых популяций [4]. В настоящее время ведутся интенсивные исследования по

разработке химических соединений, которые могут утолщать нефтяное пятно до величины, которая позволит воспламенить разлитую нефть с одновременным снижением уровня вредных выбросов [5].

Экспериментальная часть

В настоящей работе проведены исследования по горению Каражанбасской нефти на поверхности воды. Эксперименты по сжиганию нефти на поверхности воды проводились на установке, схема и фотография которой приведены на рис.2.



а – схема установки: 1 – емкость с водой; 2 – ограничительная рамка для нефти; 3 – вытяжной зонг; 4 – трубопровод; 5 – сажесборник; 6 – вытяжной вентилятор;
б – фото установки

Рис. 2 – Схема экспериментальной установки по сжиганию нефти на поверхности воды:

Экспериментальная установка включает емкость 1 объемом 50 литров с встроенным смотровым окном на уровне средней части емкости. Для локализации пробы нефти на поверхности воды и создания слоя необходимой толщины используется ограничительная рамка 2 размером 15x15 см и высотой 6 см, изготовленная из полосовой стали. Для предотвращения выброса сажи в атмосферу установка снабжена вытяжным зонтом 3 соединенным трубопроводом 4 через сажесборник 5 с вытяжным вентилятором 6.

Измерения температурного профиля пламени, нефтяного слоя и слоя прилегающей воды проводилось с использованием системы

измерения зональных температур (СИЗОТ). На рис. 3 приведена блок-схема, обеспечивающая непрерывный контроль температур в процессе эксперимента.

Для измерений по высоте использовались стационарно установленные хромель-алюмелевые термодпары. Для измерения температуры по вертикальной оси пламени использовали термодпару с механизмом перемещения. На рис. 4 показан пример полученного температурного профиля пламени. Информация автоматически обрабатывалась на компьютере программой LabView. Система обладает характеристиками, приведенными в таблице 2.

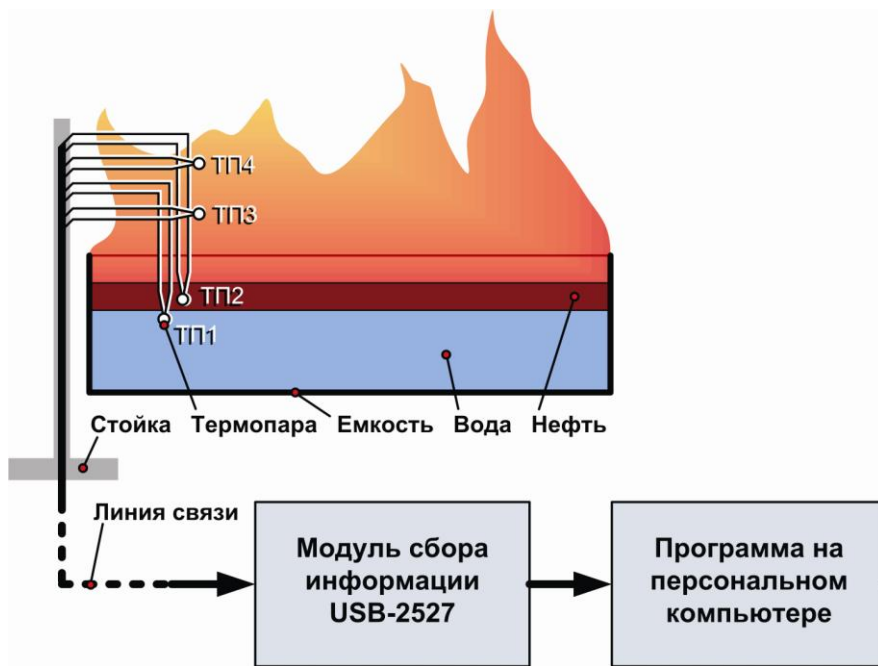


Рис. 3 – Система измерения зональных температур (СИЗОТ)

Таблица 2 – Технические характеристики системы измерения зональных температур (СИЗОТ)

| Наименование параметра | Величина параметра |
|---|---------------------------------------|
| Количество обслуживаемых зон (определяется возможностями примененного модуля сбора информации USB-2527) | 4 |
| Точность позиционирования термодатчика в зоне измерения | ± 0,5 мм |
| Тип используемых термопар | К (хромель-алюмель) |
| Диапазон измеряемых температур | -200 °С ... +1200 °С |
| Число измерений в секунду для каждого термодатчика | 1 ... 100 |
| Время непрерывного мониторинга | Ограничено емкостью устройства записи |
| Язык программного обеспечения | LabView |
| Тип выходных данных | График, таблица |

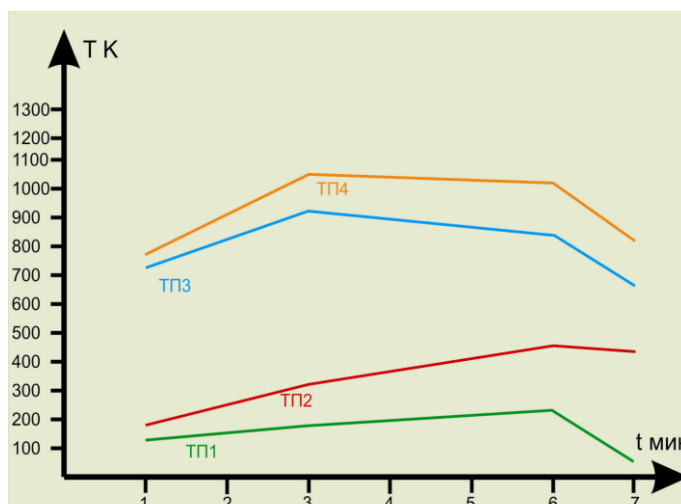


Рис. 4 – Изменение температуры пламени по вертикали от времени

Результаты и обсуждение

Воспламенение нефти производилось системой дистанционного инициирования процесса горения. Система дистанционного поджига включала приемопередающее устройство, срабатывающее по радио сигналу с последующим включением электропитания нити накаливания, находящейся в поджигающем составе, обеспечивающим сильное экзотерми-

ческое воздействие достаточное для воспламенения нефти.

Эксперименты проводили с нефтью месторождения Каражанбас. Нефть тяжелая, высокосмолистая, сернистая, с низким содержанием парафина характеризуется низким выходом легких фракций (выход светлых фракций, выкипающих до 350 °С, достигает 27 %) [6]. В таблице 3 приведены зависимости физических свойств нефти от температуры.

Таблица 3 – Зависимость вязкости и плотности нефти от температуры [6]

| Температура, °С | Вязкость кинематическая, мм ² /с | Плотность, кг/см ³ |
|-----------------|---|-------------------------------|
| 0 | - | 0,9488 |
| 10 | - | 0,9413 |
| 20 | 612,9 | 0,9339 |
| 30 | 320,8 | 0,9279 |
| 40 | 164,0 | 0,9228 |
| 50 | 104,5 | 0,9165 |
| 60 | 57,7 | 0,9069 |
| 70 | - | 0,9039 |
| 80 | 26,3 | 0,8948 |

Ключевым моментом для самораспространения пламени жидких горючих, является тепловой баланс на ее поверхности. Было установлено, что практически невозможно организовать процесс самораспространения пламени нефти или нефтепродукта на поверхности воды, если проходит более 15 минут после начала разлива [7]. Причиной является то, что нефть, попадая на поверхность воды, образует водно-нефтяную эмульсию и для ее начального воспламенения требуется сильный интенсивный нагрев. Экспериментальные исследования показывают [2], что нагревание поверхности водно-нефтяной эмульсии приводит к ее расслоению на нефть и воду и процесс горения поддерживается испарениями с поверхности разделившейся нефти. Этот процесс очень важен в самом начале процесса воспламенения водно-нефтяной эмульсии и поджигающий состав должен обладать свойством, которое компенсировало бы объемное охлаждение и довело водно-нефтяную эмульсию до ее расслоения. Томпсон и др. [8] предложили простой баланс распределения энергии при горении слоя нефти на поверхности воды:

$$\text{Полезная энергия} = 0.02Q_{\text{comb}} - Q_{\text{Lo}} - c_{\text{po}}(T_{\text{ov}} - T_{\text{a}}),$$

где Q_{comb} – энергия, образующаяся в процессе горения нефти,

Q_{Lo} – энергия, потребляемая для испарения нефти,

c_{po} – удельная теплоемкость нефти,

T_{ov} – температура испарения нефти,

T_{a} – температура окружающей среды.

Предполагается, что 2% тепла от полной энергии сгорания нефти возвращается топливу для поддержания испарения и самораспространения пламени. Проведенный по формуле расчет показал, что полезная энергия, необходимая для поддержания процесса горения водно-нефтяной эмульсии равна $3,45 \cdot 10^5$ Дж/кг.

В работе для воспламенения нефти использовали следующий состав зажигательной смеси: магний - 90-94%, алюминий – 0,5 – 8%, цинк и марганец 1,5 – 8% (плотность 1,80 – 1,83 г/см³, $T_{\text{плав}} = 630 - 635^\circ\text{C}$), температура горения $T_{\text{гор}} = 2000^\circ\text{C}$. Процесс горения водно-нефтяной эмульсии можно разделить на четыре этапа. Первый этап - воздействие внешнего потока тепла на эмульсионный верхний слой, что приводит к его нагреванию и расслоению на нефть и воду. Второй этап - непрерывный подвод тепла приводит к испарению разделившейся нефти. Третий этап – испарившаяся нефть воспламеняется и энергия, выделяющаяся в процессе горения, приводит к увеличению

толщины разделившегося слоя нефти, что повышает степень испарения и самораспространения пламени. На четвертом этапе, по мере выгорания, истощается слой водно-нефтяной эмульсии, происходит интенсивный отток тепла за счет прилегающей водной поверхности и пламя гаснет. Погасание пламени после воспламенения может происходить из-за нехватки энергии для продолжения процесса расслоения

водно-нефтяной эмульсии или по причине нехватки энергии на испарение расслоившегося нефтяного слоя. В исследованиях для устранения этого недостатка в качестве инициатора процесса горения водно-нефтяной эмульсии применили синтетический сорбент. Общий вид синтетического сорбента и процесс горения приведены на рис. 5.



а



б

Рис. 5 – Общий вид синтетического сорбента (а) и фото процесса горения нефти с синтетическим сорбентом (б)

Эксперименты проводились с количеством нефти 250 мл, налитой в ограничительную рамку с размерами $A \times B \times H = 15 \times 15 \times 6$ см (A – ширина, B – длина, H – высота рамки). При данном объеме нефти ее высота над поверхностью воды составляла 1 см. Нефтяной слой равномерно покрывали синтетическим сорбентом толщиной $\sim 0,5$ см. Время горения нефти объемом 250 мл составило 5 мин 30 секунд. Остаток составил 50 мл и представлял собой битумообразную массу с хорошей адгезией.

Экспериментально было установлено, что процесс горения нефти с сорбентом в три раза сокращает время горения, по сравнению с процессом горения нефти без сорбента. Снижение времени горения можно объяснить повышением эффективности сгорания, возникающей за счет вовлечения в начале процесса горения легких фракций, сорбирующихся на поверхности синтетического сорбента. Результаты сорбции нефти синтетическим сорбентом приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Результаты по сорбции нефти синтетическим сорбентом

| Форма сорбента | Масса чистого сорбента, г | Время сорбции, мин | Масса сорбента с нефтью, г | Увеличение массы, % |
|-----------------|---------------------------|--------------------|----------------------------|---------------------|
| Целостный кусок | 3,7 | 10 | 25,4 | 686 |
| В виде крошки | 1,7 | 10 | 33,8 | 1988 |

В таблице 4 приведены температурные характеристики при горении нефти на водной поверхности с применением синтетического сорбента.

Одной из наиболее отличительных черт горячей нефти на поверхности воды - это очень быстрое горение в течение последних 30 секунд. Этот период интенсивного горения возникает, когда нефтяной слой становится

тонким и достаточное количество энергии из пламени вызывает кипение прилегающего водного слоя и его испарение. Взрывающаяся поверхность поднимает капли нефти в пламя, и ускоряющийся процесс горения сопровождается сильным звуковым эффектом. Кипение нефти продолжается и после затухания пламени.

Таблица 4 – Температурный профиль пламени по высоте при применении синтетического сорбента

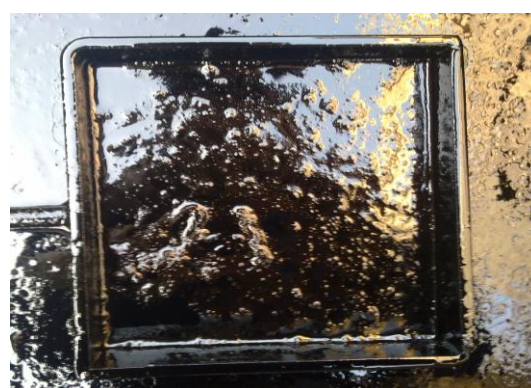
| № термопары | Температура °С за время, прошедшее с начала горения, мин | | | |
|--------------------------------------|--|------|------|-----|
| | 1 | 3 | 6 | 7 |
| ТП1 (в слое нефтеводяной эмульсии) | 130 | 180 | 230 | 50 |
| ТП2 (в слое нефти на глубине 0,5 см) | 180 | 320 | 465 | 440 |
| ТП3 (в пламени на высоте 10 см) | 730 | 920 | 850 | 680 |
| ТП4 (в пламени на высоте 15 см) | 790 | 1070 | 1020 | 820 |

На рис. 6 показан процесс интенсивного горения с выбросом водяного пара в пламя (рис. 6, а) и процесс вздутия нефтяной массы после завершения горения (рис. 6, б), вызван-

ное продолжающимся кипением подслоя воды. Сажа, образующаяся при таких условиях, содержит дегтеобразный компонент.



а



б

Рис. 6 – Фото процесса интенсивного горения с выбросом водяного пара в пламя (а) и процесса вздутия нефтяной массы после завершения горения, вызванное продолжающимся кипением подслоя воды (б)

В результате экспериментальных исследований было установлено, что минимальная толщина слоя нефти, позволяющая инициировать и поддерживать процесс горения, находится в диапазоне 3-5 мм, что согласуется с литературными данными [9].

Остаточные продукты горения нефти

представляют собой битумообразную массу, свойства которой приведены в таблице 5. Остаточная битумообразная масса после сгорания нефти обладает хорошей слипаемостью и очень сильной адгезией, что позволяет ее с высокой эффективностью собирать механическим способом с поверхности воды.

Таблица 5 – Физико-химические свойства остаточных продуктов горения Каражанбасской нефти

| Остаток после отбора фракций до температуры, °С | Плотность, г/см ³ | Вязкость кинематическая, мм ² /с, при 50 °С | Средняя молекулярная масса, М | Температура застывания, °С | Выход (на нефть), % |
|---|------------------------------|--|-------------------------------|----------------------------|---------------------|
| 350 | 0,9600 | 33,0 | 477 | +9 | 2,46 |
| 450 | 0,9680 | 133,0 | 634 | +22 | 2,60 |
| 485 | 0,9700 | 200,0 | - | +27 | 2,81 |

Процесс горения нефти на водной поверхности сопровождается сажеобразованием. Для определения морфологии и размеров обра-

зующихся сажевых частиц были проведены электронно-микроскопические исследования, рис. 7.

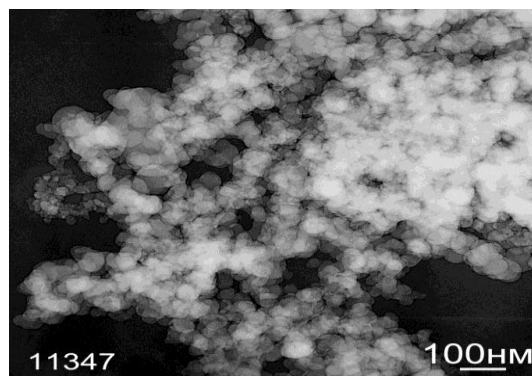


Рис. 7 – Электронно-микроскопический снимок образца сажи, образующейся при горении нефти на водной поверхности

Анализ электронно-микроскопических снимков образцов сажи, полученных при различных условиях, показал, что форма частиц сажи близка к сферической с диаметром 30-50 нм. Наблюдается коагулирование частиц сажи, вызванное параллельно образующимися полициклическими ароматическими углеводородами, адсорбирующимися на поверхности сажевых частиц.

Заключение

На примере исследования Каражанбаской нефти установлено, что минимальная толщина слоя нефти, позволяющая инициировать и поддерживать процесс горения, лежит в диапазоне 3-5 мм. Предложенный синтетический сорбент ускоряет процесс горения нефти на водной поверхности в три раза по сравнению с процессом горения нефти без сорбента, что объясняется значительной сорбцией легких фракций и их вовлечением в процесс горения. Показано, что остаточная масса нефти на поверхности воды после завершения процесса горения, представляет битумообразное вещество, обладающее хорошей слипаемостью и сильной адгезией, что позволяет собирать его с высокой эффективностью механическим способом.

Работа выполнена по гранту Казахского института нефти и газа.

Литература

1. Шавыкин А.А., Ильин Г.В. Оценка интегральной уязвимости Баренцева моря от нефтяного загрязнения. Мурманск: ММБИ КНЦ РАН, 2010. - 110 с.

2. Walavalkar, A. Y., Kulkarni A. K. Combustion of Water-in-oil Emulsion Layers Supported on Water // *Combustion and Flame*. - 2000. - V.125, Is.1-2. – P.1001-1011.

3. Руководство по ликвидации разливов нефти на морях, озерах и реках. СПб.: ЗАО «ЦНИИ МФ», 2002. - 340 с.

4. Fact sheet: site safety plans for marine in situ burning operations // *Science and Technology Committee (National Response Team Fact Sheet)*, 1997. – 125 p.

5. Buist I., Potter S., Meyer P., Zabilinsky L., Mullin J. Mid-scale Tank Test Research on Using Oil Herding Surfactants to Thicken Oil Slicks in Pack Ice: An Update. *Arctic Marine Oil Spill Program (AMOP)*, 2006. -110 p.

6. Надиров Н.К. Высоковязкие нефти и природные битумы. Т. 5. Характеристика месторождений. Принципы оценки ресурсов. – Алматы: «Ғылым», 2001. - 337 С.

7. Захматов В.Д., Щербак Н.В., Ковалев С.А., Гайдей В.В. Новые технологии локализации разливов нефти на море // *Сучасні інформаційні технології управління екологічною безпекою, природокористуванням, заходами в надзвичайних ситуаціях: Збірник наукових праць 7-ї Міжнародної науково-практичної конференції*, 2008. – С. 207-220.

8. Thompson C.H., Dawson G.W., Goodier, G.L., *Combustion: An Oil Spill Mitigation Tool*, PNL-2929, NTIS, US Department of Energy, Washington, DC, 1979. - 53 p.

9. Мерициди И. А. Техника и технологии локализации и ликвидации аварийных разливов и нефтепродуктов. *Справочник*, 2008. -820с.

Дата поступления 29 марта 2012 г.

BURNING OIL LAYER ON THE SURFACE OF WATER

Z.A.Mansurov¹, B.T.Lesbaev¹, N.G.Prikhodko¹, B.K.Tuleytaev¹, D.D.Priimak¹, Yu.V.Kazakov¹,
Zh.A.Kulekeev², G.K.Nurtaeva², A.N.Dzhunusov¹, N.K.Smailov¹, B.Z.Mansurov¹, B.G.Topanov¹

¹Institute of Combustion Problems, Almaty, Kazakhstan

E-mail: zmansurov@kaznu.nu

² Kazakh Institute of oil and gas

Abstract

In work results of research of process of burning of oil on a water surface from a deposit of Karazhanbas. Is investigated effect of synthetic sorbent on the process of ignition and combustion of the oil slick on the water. Devised synthetic sorbent for ignition oil on water. Investigated temperature characteristics of a flame, and also an oil and adjoining water layer. Is defined the minimum thickness of an oil layer on a water table at which burning process is possible. Are established structure and properties of residual products of burning of oil. The structure and properties of formed soot is investigated. Results of research can be used by working out and creation of means and ways for liquidation of oil spill with use of processes of burning.

СУ БЕТІНДЕ МҰНАЙ ҚАБАТТАРЫН ЖАНУЫ

З.А.Мансуров¹, Б.Т.Лесбаев¹, Н.Г.Приходько¹, Б.К.Тулеутаев¹, Д.Д.Приймак¹, Ю.В.Казакон¹,
Ж.А.Кулекеев², Г.К.Нуртаева², А.Н.Джунусов¹, Н.К.Смайлов¹, Б.З.Мансуров¹, Б.Г.Топанов¹

¹РГП «Жану проблемалары институты»

480012, Бөгенбай батыр к., 172, Алматы қ., Қазақстан, E-mail: zmansurov@kaznu.kz

²Мұнай және газ институты

Аннотация

Қаражанбас су бетіндегі мұнай жану процесінің зерттеу нәтижелерін ұсынады. Суда мұнай қабатының тұтану және жану синтетикалық сорбенттер процесінің әсері зерттелді. Жалын температурасын сипаттамалары, және іргелес мұнай және су қабаты зерттелді. Жану процесі болатын су бетіндегі мұнай қабатының, ең төменгі қалыңдығын анықталды. Мұнай қалдықтарының құрамы мен құрылымы анықталды. Түзілген күйенің құрамы мен құрылымы зерттелді. Зерттеу нәтижелері жану үдерісін қолдана отырып мұнай төгінділерін жоюға арналған құрамдарды жасау мен өңдеу әдістерін дайындау үшін қолдануға мүмкіндік береді.