



ПРИМЕНЕНИЕ СОРБЕНТОВ ПРИ ЛИКВИДАЦИИ РАЗЛИВОВ НЕФТИ

ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНФОРМАЦИОННЫЙ ДОКУМЕНТ

8



Введение

Сорбенты могут представлять собой важный ресурс при реагировании на разливы нефти и позволяют собирать нефть в ситуациях, когда она не может быть собрана другими способами. Тем не менее, сорбенты должны использоваться в умеренной степени, чтобы не создавать новых проблем, например, образования чрезмерного количества отходов, последующее уничтожение которых потребует повышения затрат на ликвидацию.

В настоящем документе рассмотрены существующие виды сорбентов и то, как они могут эффективно применяться при нейтрализации разливов. Данный документ следует изучать вместе с другими документами Федерации ИТОПФ этой серии, в частности, о применении бонов, скиммеров, методах очистки береговой линии и утилизации нефти и мусора.

Обзор

Сорбенты нефти включают широкое разнообразие органических, неорганических и синтетических продуктов, предназначенных для удаления нефти в предпочтении удалению воды. Их состав и характеристики зависят от используемого материала и предполагаемого использования при операциях по ликвидации разливов.

Несмотря на широкое распространение при ликвидации разливов, сорбенты должны все же применяться с осторожностью для сокращения их нецелесообразного и чрезмерного расходования, которое может создавать большие сложности с точки зрения логистики, связанные с вторичным загрязнением, сбором, хранением и утилизацией отходов. Все эти факторы приводят к существенному повышению затрат на мероприятия по очистке. Особенно это касается синтетических сорбентов, которые должны использоваться в умеренных количествах и с обеспечением их максимальной эффективности для уменьшения последующих трудностей с утилизацией отходов.

Как правило, сорбенты наиболее эффективны на заключительных стадиях очистки береговой линии (Рис. 1), а также для удаления небольших луж нефти, которые не могут быть легко удалены другими методами очистки. Сорбенты не пригодны для применения в открытом море и обычно менее эффективны для более вязких нефтепродуктов, таких, как тяжелая топливная нефть, и нефтепродуктов, подвергшихся выветриванию и эмульгированию, хотя разработаны специальные сорбенты и для вязких нефтепродуктов.

Как работают сорбенты

Чтобы действовать как сорбент, материал должен привлекать нефть, не взаимодействуя с водой, т.е. должен быть олеофильным и вместе с тем гидрофобным. Сорбенты могут действовать по принципу адсорбции (поверхностного поглощения) или, реже, по принципу абсорбции (впитывания). При адсорбции нефть избирательно притягивается к поверхности вещества, в то время как абсорбенты впитывают нефть или другую удаляемую жидкость в себя. Большинство продуктов, предлагаемых для устранения разливов нефти, являются адсорбентами, и немногие из них являются истинными абсорбентами.

Абсорбенты

Жидкости проникают в твердый абсорбирующий (поглощающий) материал посредством процесса, подобного движению по капиллярам, вызывая разбухание абсорбента. Жидкости соединяются с материалом таким образом, что они не вытекают и



▲ Рис. 1: Полипропиленовый сорбирующий бон, используемый для сбора нефти, высвобожденной во время операций промывки.

не могут быть выжаты под давлением. Абсорбенты, используемые при устранении загрязнения, изготавливаются из искусственных полимеров с большой площадью поверхности, способствующей быстрой абсорбции. Поскольку абсорбенты могут уменьшить площадь поверхности жидкости, они могут использоваться с летучими продуктами. В теории абсорбенты способны удалять легкие дистиллятные топлива и некоторые виды сырой нефти, однако время, необходимое для абсорбции, может быть продолжительнее приемлемого или требуемого времени, и поэтому они более пригодны для удаления маловязких жидкостей и разлитых химических веществ. В частности, это удаление вредных и токсичных веществ, как описано в отдельном документе Федерации ИТОПФ "Ликвидация морских разливов химических продуктов". По этой причине абсорбенты реже применяются при устранении разливов нефти, чем адсорбенты.

Адсорбенты

Для предотвращения путаницы в настоящем документе рассматривается широко применяемый родовый термин "сорбент", т.к. главное назначение настоящего документа - описать применение адсорбентов при реагировании на разливы нефти. Ниже описаны различные механизмы, которые позволяют материалу адсорбировать нефть.

Смачивающая способность

Для успешной адсорбции нефть должна смачивать материал и, следовательно, распространяться по его поверхности в предпочтении воде. Жидкость смачивает твердое вещество, если коэффициент ее поверхностного натяжения меньше критического коэффициента

поверхностного натяжения (γ_c) твердого вещества. Поэтому для того, чтобы сорбент удовлетворял требуемым критериям, он должен иметь значение γ_c ниже значения γ_c воды и выше значения γ_c нефти. Коэффициент поверхностного натяжения морской воды составляет приблизительно 60–65 мН/м; эта характеристика для нефти изменяется в зависимости от состава нефтепродукта, но обычно близка к 20 мН/м. Поэтому, например, ПТФЭ со значением γ_c , равным 18 мН/м, не будет адсорбировать ни нефть, ни воду, в то время как полипропилен со значением γ_c в 29 мН/м является идеальным сорбентом нефти.

Многие природные и синтетические твердые вещества имеют подходящие значения γ_c . Неорганические твердые вещества, которые не обладают требуемой характеристикой, можно модифицировать, применив различные способы обработки поверхности, включая нагрев, для создания требуемого состояния. Примером такого продукта является вспученный вермикулит. Для ряда материалов, в частности, для сорбирующих пенопластов и разрыхленных волокон, олеофильные свойства могут быть улучшены посредством предварительного смачивания или заливки нефтью.

Капиллярное действие

У некоторых материалов адсорбция происходит посредством капиллярного действия. В то время как оно зависит от относительного поверхностного натяжения твердого вещества и жидкости, вязкость нефти также имеет существенное влияние на скорость проникновения в структуру сорбента. Скорость проникновения нефти может быть высокой (порядка нескольких секунд) для маловязких нефтепродуктов, таких как легкая нефть, или от низкой (несколько часов) до пренебрежимо низкой для высоковязких нефтепродуктов, таких как тяжелая топливная нефть или выветрелые нефтепродукты.

Капиллярное действие особенно важно для сорбентов на основе пенопласта. Мелкопористые пенопласты легко собирают маловязкие нефтепродукты, но поры быстро забиваются густыми нефтепродуктами. И наоборот, пенопласты с крупноячеистой структурой эффективны по отношению к вязким нефтепродуктам, но не способны эффективно удерживать маловязкие нефтепродукты.

Когезия / адгезия

Когезия - это сцепление между молекулами материала и, таким образом, препятствование распространению на твердой поверхности. Адгезия - это сцепление молекул одного материала

с молекулами другого. Действие сорбентов основано как на адгезии нефти к поверхности сорбента, так и на когезионных свойствах нефти, которые позволяют большому количеству нефти удерживаться сорбентом. Если сорбент имеет форму прядей из разрыхленных нитей, когезия нефти среди элементов сорбента может способствовать образованию застывшей массы, которая замедляет распространение нефти и облегчает сбор смеси нефти и сорбента. Когезия выше у более вязких нефтепродуктов.

Площадь поверхности

В дополнение к характеристикам смачивания, распространения и капиллярности конкретного сорбирующего вещества, скорость и способность сорбции непосредственно связаны с доступной площадью поверхности. Эффективное сорбирующее вещество должно иметь высокое отношение площади поверхности к объему с учетом наружных и работающих внутренних поверхностей.

Для вязких нефтепродуктов, не способных к быстрому протеканию в сорбирующее вещество, эта характеристика будет определяться площадью наружной поверхности. Например, разрыхленные пряди сорбента имеют более высокую относительную площадь внешней поверхности, чем бон, и, таким образом, от них можно ожидать более высокой скорости сорбции и более эффективной работы с вязкими нефтепродуктами.

В отличие от абсорбентов, адсорбенты должны использоваться на летучих жидкостях с осторожностью. Распространение жидкости по внутренней и внешней поверхности сорбирующего материала может ускорить высвобождение паров с сопутствующей опасностью возгорания и/или нанесения вреда здоровью людей.

Сорбирующие материалы и их формы

Сорбирующие материалы

Материалы, которые могут использоваться в качестве сорбентов, весьма разнообразны. Из органических материалов можно назвать такие как кора, торф, опилки, бумажная масса, банасса (выжимки сахарного тростника), пробка, куриное перо, солома (Рис. 2), шерсть и человеческие волосы. Примерами неорганических материалов являются вермикулит и пемза; полипропилен и другие полимеры представляют собой синтетические материалы (Рис. 3, 4 и 5).



▲ Рис. 2: Импровизированные сорбирующие боны, изготовленные из соломы и сетки. Стоимость таких бонев невелика, они просты в изготовлении и могут обеспечивать эффективную кратковременную защиту при использовании на подходящих участках.



▲ Рис. 3: Ленты полипропилена, заключенные в сетку. Несвязанная негетогенная структура бона позволяет нефти легко проникать в структуру, обеспечивая адсорбцию нефти внутренними поверхностями, но сетка, в которую помещен сорбент, может быть легко повреждена.



▲ Рис. 4: Поверхность сплошного гомогенного сорбирующего бона была срезана, чтобы показать его лишь частичное насыщение. Материал внутри бона остался незагрязненным либо потому, что бон оставался развернутым в течение недостаточного периода времени, либо потому, что нефть слишком вязкая для проникновения в структуру.



▲ Рис. 5: Сплошные плоские сорбенты, подобные этому листу, разложенному по береговой линии, характеризуются высоким отношением площади поверхности к объему. Крупномасштабное применение сорбента таким образом должно быть сопоставлено с образованием значительного объема потенциально незагрязненных отходов.

Синтетические сорбенты обычно являются самыми эффективными для сбора нефти. В некоторых случаях может достигаться соотношение по весу захваченной нефти и сорбента 40:1 в сравнении с соотношением 10:1 для органических продуктов и еще более низким соотношением 2:1 для неорганических

материалов. Несмотря на ограниченную адсорбционную способность, органические и неорганические материалы могут быть целесообразными к использованию, так как они часто в изобилии имеются в наличии в природной среде или являются побочными продуктами промышленных процессов и могут легко приобретаться по малой цене или бесплатно.

	Материал	Преимущества	Недостатки
Рассыпные сорбенты	<ul style="list-style-type: none"> Органические – включая кору, торф, опилки, бумажную массу, пробку, куриное перо, солому, шерсть и человеческие волосы Неорганические – вермикулит и пемза Синтетические – главным образом полипропилен 	<ul style="list-style-type: none"> Часто присутствуют в избытке в природе или широко доступны как побочные продукты промышленных процессов Могут быть дешевыми Могут служить для защиты животного мира на местах лежки животных 	<ul style="list-style-type: none"> Трудно контролируются, могут рассеиваться ветром Трудно поддаются сбору Смесь нефти и сорбента может трудно поддаваться прокачке Утилизация смеси нефти и сорбента сложнее, чем утилизация только нефти
Заклученные в оболочку сорбенты	<ul style="list-style-type: none"> Все из вышеуказанных материалов, используемых в свободном виде, могут заключаться в сетчатый материал 	<ul style="list-style-type: none"> Более простое размещение и сбор по сравнению со свободными сорбентами Материал, заключенный в бон, имеет большую площадь поверхности, чем сплошной бон. 	<ul style="list-style-type: none"> Конструктивная прочность определена прочностью сетчатого материала Боны из органического материала могут быстро насыщаться и тонуть. Удержание нефти ограниченное
Сплошные сорбенты	<ul style="list-style-type: none"> Синтетические – главным образом полипропилен 	<ul style="list-style-type: none"> Долгосрочное хранение Относительно простое выкладывание и уборка Достижима высокая степень сбора нефти при использовании полной сорбционной способности 	<ul style="list-style-type: none"> Ограниченная эффективность для выветрелых или более вязких нефтепродуктов Трудно поддаются разложению, что ограничивает варианты утилизации отходов
Волокнистые сорбенты	<ul style="list-style-type: none"> Синтетические – главным образом полипропилен 	<ul style="list-style-type: none"> Эффективны на выветрелых и более вязких нефтепродуктах 	<ul style="list-style-type: none"> Менее эффективны на свежеразлитых нефтепродуктах малой и средней вязкости

▲ Таблица 1: Преимущества и недостатки применяемых видов адсорбентов



▲ *Рис. 6: Жители местных деревень изготавливают ловушки из лент полипропилена. Изготовление сорбентов из местных доступных материалов может быть экономичным как в отношении себестоимости, так и в отношении транспортировки.*



▲ *Рис. 7: Ловушка, протянутая через дельту реки для улавливания плавающей нефти. Открытая конструкция и большая площадь поверхности материала являются особенно подходящими для сбора вязких нефтепродуктов.*

Относительная эффективность различных сорбирующих веществ подвергалась испытаниям в различных организациях для оценки того, сколько нефти может быть, предположительно, удержано заданной массой конкретного сорбента. Результаты этих испытаний могут быть полезны для сравнительной оценки эффективности одного сорбента в сопоставлении с другим. Безусловно, надо учитывать, что эти испытания проводятся в лабораторных или контролируемых полевых условиях, которые отличаются от реальных. На практике сорбенты подвергаются воздействию ветра, волн и течений, и маловероятно, что в этих природных и непредсказуемых условиях они будут вести себя соответственно результатам испытаний.

Формы сорбентов

В зависимости от их состава и предназначения на рынке имеются сорбенты в различных формах. В основном они могут быть подразделены на четыре вида: рассыпной несвязанный сорбент, часто в форме отдельных частиц; сорбент, заключенный в сетчатый материал в форме подушек или бонов; сплошной сорбент в форме матов, листов, бонов или рулонов и сорбент в виде разрыхленных волокон, объединенных в форме петли или трала (Таблица 1). По специальным заявкам могут предоставляться и другие виды сорбента.

Рассыпные сорбенты

Большинство из перечисленных материалов предлагается на рынке как несвязанный сорбент и с успехом используется для удаления небольших разливов нефти на суше. Ввиду трудности контроля их нанесения и сбора, применение таких материалов в морской среде должно быть ограничено специальными сценариями, описанными ниже в разделе по применению сорбентов на береговых линиях.

Заклученные в оболочку сорбенты

Рассыпные несвязанные сорбирующие материалы часто заключаются во внешнюю оболочку из ткани или сетчатого материала, принимая форму бона, подушки или носка, которую легче разворачивать, проще контролировать и затем легче собирать по сравнению с материалом в несвязанном виде. Заклученные в оболочку сорбирующие продукты различны по форме и объему, но более всего распространены боны (не путать со сплошной формой, описанной ниже). Заклученные в оболочку сорбенты обычно получают из легкодоступных органических и неорганических природных материалов, таких как солома (Рис. 2), но они могут также включать отдельные элементы из синтетического материала, например, полипропилена (Рис. 3).

Сплошные сорбенты

Сплошной цилиндрический сорбент, обычно в форме бона, отличается от заключенного в оболочку несвязанного сорбента в форме бона, описанного в предыдущем разделе, тем, что он более гомогенный и имеет более низкое отношение площади к объему, и поэтому нефть не столь легко способна проникать в сердцевину бона (Рис. 4). Сплошные плоские сорбенты, например, в форме листов, рулонов, матов, подушек и мембран, характеризуются высоким соотношением площади поверхности к объему (Рис. 5).

Сплошные сорбенты изготавливаются в основном из синтетических материалов, из которых тканый, полученный из расплава полипропилен используется при ликвидации разливов чаще всего. Иногда применяются сорбенты, полученные из других материалов, таких как полиуретан, нейлон и полиэтилен.

Разрыхленные волокнистые сорбенты

Рассыпные, заключенные в оболочку и сплошные сорбирующие продукты с успехом применяются при удалении легких и средневязких нефтепродуктов, но они не столь эффективны для сбора выветрелых и высоковязких нефтепродуктов. Применяются связки или мотки разрыхленных волокон сорбента, которые позволяют собирать такие нефтепродукты посредством комбинации процессов адгезии к большой площади поверхности и когезии внутри самой нефти. Изготавливаемые в основном из полипропиленовых лент, они обычно скрепляются между собой и образуют сорбирующие ловушки, известные также как “пом-помы” (Рис. 6). Несколько отдельных ловушек могут прикрепляться по длине каната с образованием метелок для вязкой нефти или “бонов-ловушек” (Рис. 7). Скиммерные машины по типу швабры используют сметающий элемент в форме непрерывной полосы, часто многометровой длины, для сбора нефти. Дополнительную информацию по этому вопросу можно найти в отдельном документе ИТОРП “Применение скиммеров”.

Ловушки для вязких нефтепродуктов также с успехом использовались как вспомогательные при обнаружении затонувшей и подповерхностной нефти либо путем подвешивания в толще воды с поплавков и якорей, либо протягиванием или буксировкой придонного слоя, прикрепленного к металлической раме. Замасливание сорбента свидетельствует о наличии нефти в море, что позволяет применить более результативные методы очистки на выявленных участках загрязнения. Дополнительная информация приводится в отдельном документе ИТОРП “Отбор проб и мониторинг морских разливов нефти”.

Критерии выбора сорбентов

Помимо формы, в которой присутствует сорбент, и способности конкретного материала селективно притягивать нефть, на эффективность сорбентов влияют и другие факторы.

Плавуемость

Для эффективного действия на плавающей нефти сорбенты должны иметь и сохранять высокую плавуемость, оставаясь на плаву даже при насыщении нефтью и водой. Некоторые натуральные органические материалы, такие как солома и древесные опилки, имеют хорошую первоначальную плавуемость, но со временем пропитываются водой и тонут. Однако иногда плавуемость может отрицательно влиять на эффективность сорбента. Например, некоторые более легкие, менее плотные материалы могут оставаться поверх тяжелых, вязких нефтепродуктов. В таких случаях может потребоваться ручное перемешивание сорбента с нефтью для содействия насыщению и эффективному продолжению сбора нефти.

Плавуемость пенопластовых сорбентов непосредственно связана с соотношением количества заполненных и пустых ячеек - чем больше количество пустых ячеек, тем выше способность сорбции за счет плавуемости.

Насыщение

Сорбенты могут быстро насыщаться нефтью. Даже относительно небольшое нефтяное пятно может быстро впитаться в сорбирующий бон, и нефть может высвободиться из сорбента, загрязняя ресурс, который он должен был защищать. После насыщения сорбенты не могут собирать больше нефти и должны быть как можно быстрее удалены, чтобы предотвратить ее последующее вытекание. Уровень насыщения бывает трудно определить, и для этого часто требуется вскрытие бона. При вязких нефтепродуктах часто происходит неполное насыщение, при котором боны могут ошибочно удаляться и выбрасываться, когда их внутренние слои еще не заполнены (Рис. 4). Такое нерациональное использование может быть исключено или снижено путем применения сорбирующего бона с малым диаметром, что позволит снизить объем неиспользованного материала в центре бона при одновременном сохранении его эффективности. Также можно применить нефтяные ловушки.

Листы сорбента могут быстро насыщаться при контакте даже с малым количеством нефти, и их использование предпочтительно



▲ Рис. 8: Сорбентные материалы по своей природе являются объемными материалами. Хранение и транспортировка до, во время и после устранения разлива может выдвинуть проблемы логистики и затрат.

на небольших участках с незначительными нефтяными пятнами, подлежащими удалению.

Удерживание нефти

Одним из ключевых аспектов общего действия сорбента является его способность удерживать нефть. Некоторые материалы быстро адсорбируют нефть, но, не будучи своевременно удалены, могут впоследствии высвободить значительную часть нефти в результате воздействия ветра, волн и течений. Таким же образом, некоторые сорбенты высвобождают нефть при подъеме из воды, так как вес собранной жидкости может вызвать проседание и деформирование сорбента с выдавливанием нефти из пор и с внутренних поверхностей. Удерживание нефти может составлять особую проблему при использовании сорбентов с низким внутренним запасом прочности, в частности, сорбентов из органических материалов.

Сорбенты с мелкими порами, такие как вермикулит и некоторые пенопласты, обычно демонстрируют хорошие характеристики удерживания нефти. Недостаток этих материалов - их низкая эффективность при сборе вязких нефтепродуктов. Ловушки могут быстро насыщаться нефтью, в основном из-за своей большой площади поверхности, но при подъеме с поверхности воды они могут высвободить нефть. Степень высвобождения нефти непосредственно связана с вязкостью нефти: более легкие и менее вязкие нефтепродукты вытекают из сорбента быстрее.

Прочность и долговечность

Долговечность сорбента важна в ситуациях, когда он длительное время остается на загрязненном участке до его удаления. Сорбирующие боны могут начать разрушаться и распадаться на части за считанные часы в результате воздействия окружающих факторов, таких как действие волн и истирание о скальные породы. Прочность некоторых сорбирующих бон, особенно состоящих из заключенного в оболочку несвязанного материала, зависит от долговечности удерживающего его сетчатого материала, который может разорваться при неблагоприятных окружающих условиях. После повреждения содержимое таких бон легко распространяется и может стать источником вторичного загрязнения.

Ферментация

При длительном контакте с водой некоторые органические сорбенты могут подвергнуться ферментации. В дополнение к изменению состава и способности по сбору нефти, это может создавать проблемы удаления, хранения и утилизации получаемой смеси сорбента и жидкости.

Стоимость

Стоимость сорбирующих продуктов варьируется в широких пределах и зависит главным образом от используемого материала. Органические и неорганические материалы, как правило, дешевле, чем синтетические продукты. Однако низкая стоимость единицы продукта должна быть сопоставлена с необходимостью использования большего количества сорбента по причине низкой относительной эффективности. При выборе наиболее приемлемого продукта должны также учитываться дополнительные затраты на утилизацию большого количества отходов после завершения работ. Несмотря на высокую стоимость синтетических продуктов, они часто оказываются во много раз более эффективными и в некоторых случаях могут использоваться повторно.

Доступность, хранение и транспортировка

Эффективность синтетических сорбентов делает их привлекательными, но они могут не всегда быть немедленно доступны на территории разлива. Органические и неорганические сорбенты, несмотря на их более низкую эффективность, могут составлять практическую альтернативу благодаря своей более широкой доступности. Необходимость предварительной обработки для ряда органических продуктов до того, как они могут быть эффективно использованы в качестве сорбентов, может затруднить их применение в аварийных ситуациях.

Сорбенты объемны по своей природе (Рис. 8), и при их большом количестве может потребоваться значительное помещение для хранения. В случае ограниченных площадей для складского хранения и потребности в большом количестве сорбента его хранение может быть возможным только на открытом воздухе. В таком случае потребуется защитить сорбент от солнечного света во избежание его разложения под действием ультрафиолетовых лучей, особенно в случае синтетических сорбентов. При хранении органических сорбентов должна приниматься во внимание возможность ухудшения их свойств во влажных условиях и повреждения плесенью, грызунами и насекомыми.

Как и в случае хранения, транспортировка больших объемов сорбентов может создавать проблемы логистики при доставке со склада в распределительный центр в относительной близости от места разлива и оттуда на место прямого использования сорбентов. В частности, доставка сорбента по воздуху на место разлива вряд ли окажется экономически целесообразной.

Применение сорбентов на береговой линии или поблизости от нее

Сорбенты могут исполнять несколько важных функций во время мероприятий прибрежной и береговой очистки. Однако применения большого количества сорбентов следует, по возможности, избегать для уменьшения вторичных проблем, связанных с утилизацией отходов (Рис. 9). Таким образом, крупномасштабное использование сорбентов на береговых линиях должно ограничиваться теми ситуациями, при которых другие методы очистки могут быть неэффективны или невозможны. Например, нефть на твердых



▲ Рис. 9: Крупномасштабное применение сорбентов для сбора нефти на пляже с плотным песком. Применение сорбента должно быть соразмерно с масштабом загрязнения, приносить ощутимую пользу для ликвидации разлива и не создавать чрезмерных отходов, нуждающихся в утилизации.

песчаных пляжах обычно может собираться без чрезмерного применения сорбентов рабочими с помощью лопат или путем рытья траншей. С другой стороны, в обстоятельствах, когда нефть удерживается у береговой линии, доступной только пешком, и где невозможно мобилизовать скиммеры и насосы, бывает очень трудно собрать жидкую нефть без помощи сорбентов. Тем не менее, и в этом случае остается много сложностей, связанных с доступностью, транспортировкой и хранением сорбентов как до их использования, так и после.

Заякоренный вблизи берега сорбирующий бон может эффективно использоваться для улавливания стоков от береговых операций промывки, например, от промывки под высоким давлением скальных пород (см. первую страницу обложки) или от промывки приливной зоны для сбора всплывающей или перемещающейся повторно нефти. Обозначаемые термином “средства пассивной очистки”, иногда сорбирующие и улавливающие боны могут быть весьма эффективны для сбора нефти, переместившейся повторно при последующих приливах, на экологически уязвимых участках, например, на солончаковых низинах и в мангровых зарослях, где другие методы очистки могут причинить недопустимый дополнительный ущерб. Таким же образом, этот метод может использоваться для сбора нефти, высвобождающейся из армировки скал и каменной наброски при последующих приливах. Есть также примеры успешного использования мелкоячеистой сетки, используемой в качестве пылезащитного экрана при работе на строительных лесах, для улавливания вязкой нефти, высвобождаемой с береговых линий, содержащих валуны, булыжники и крупнозернистый песок. Один конец сетки закрепляется на берегу, в то время как другой оставляется свободным для перемещения в воде. При благоприятных окружающих условиях, особенно когда скорость воды через бон не слишком высокая, бон-ловушка может быть также эффективен при его размещении поперек промышленных водозаборов, чтобы ограничить проникновение плавающей высоковязкой нефти (Рис. 7).

Как правило, применение сорбентов в сочетании с методами промывки береговой линии на завершающей стадии операции очистки предпочтительнее, чем использование сорбента непосредственно для вытирания скальных пород, поскольку после вытирания образуется много загрязненного сорбента, требующего утилизации. Тем не менее, сорбенты могут быть полезны для удаления небольшого количества остаточной нефти, которую по-другому было бы трудно удалить при разумных затратах и усилиях. В частности, загрязненные лужи между скальными



▲ Рис. 10: Сорбенты из органических частиц, таких как торф или кора, могут наноситься на скальные берега, имеющие важное значение для животных (например, пингвинов и котиков) для уменьшения загрязнения их меха и перьев при выходе на берег.



▲ *Рис. 11: Пластины сорбента, помещаемые на поверхность моря. Потребуется значительные усилия для последующего сбора пластин с целью предотвращения вторичного загрязнения. Применение заградительного бона и скиммеров может обеспечить более эффективный метод сбора нефти, нежели применение сорбентов.*

породами являются первыми соискателями на очистку сорбентами, например, полипропиленовыми ловушками, которые способны удалять как вязкие, так и выветрелые нефтепродукты. Применение сорбентов для удаления нефтяной пленки в большинстве климатических условий, как правило, не требуется, так как пленка обычно рассеивается естественным путем.

Крупномасштабное использование рассыпных сорбентов в прибрежной зоне или на берегу обычно не поощряется, главным образом из-за трудности контроля за нанесенным материалом и его последующей уборки. Если же удаление материала не предусматривается, его применение может быть выгодно. Например, органические продукты, такие как торф или кора, могут распространяться на загрязненных нефтью береговых линиях для адсорбирования разлитой нефти и составляют средство защиты для местной фауны, в частности для уязвимых морских млекопитающих и птиц, например, котиков и пингвинов на местах лежек (Рис. 10). В некоторых странах органические и неорганические рассыпные сорбенты используются на завершающих стадиях очистки с учетом того, что хотя сорбент не будет собран, смесь нефти и сорбента будет удалена с течением времени под действием естественных процессов, что также приведет к распространению по широкой площади и постепенному разложению нефти.

Применение сорбентов в открытом море

Применение сорбентов в качестве первоочередного средства ликвидации аварии при крупном нефтяном разливе в открытом море не должно поощряться. В дополнение к проблемам контроля материала на поверхности воды и повышенного объема нефтесодержащих отходов, требующих утилизации (Рис. 11), нанесение сорбентов на нефтяное пятно не решает задач, возникающих при операциях по сдерживанию и сбору нефти в море. Образующаяся смесь нефти и сорбента наверняка будет мешать работе скиммеров и будет по-прежнему подвержена воздействию ветра, течений и волн, приводя к разрыву пятен, управлять которыми не легче, чем изначальным разливом.

Нанесение

Использование рассыпных сорбентов в море порождает ряд затруднений в отношении эффективности и безопасности, так



▲ *Рис. 12: Сорбирующий бон, буксируемый по "U"-образной схеме двумя судами с целью удаления блеска (очень тонкой нефтяной пленки) в открытом море. Насыщение бона морской водой ограничивает его эффективность, а отсутствие юбки на боне ограничивает его способность сдерживать нефть. На данном снимке видно, как нефть не сдерживается и остается позади бона.*

как широкое распространение сорбентов в виде несвязанного порошка или частиц на открытой воде имеет несколько неизбежных недостатков. Даже незначительное дуновение ветра будет, вероятно, сносить продукт в сторону от пятна, приводя к нерациональным расходам и дополнительному загрязнению. Для широкого рассеивания рассыпных сорбентов по поверхности пятна иногда используются воздушные устройства, и персонал, проводящий эту работу, нуждается в защитных средствах для глаз; важно также избежать вдыхания и заглатывания вещества. Без принудительного перемешивания сорбирующего материала и нефти сорбент может просто плавать поверх нефти, что приводит к низкой эффективности очистки. Преодолеть эти недостатки позволяют специально разработанные устройства для разбрасывания сорбента в виде порошка и частиц контролируемым образом с борта судна. К сожалению, такие устройства не являются широко доступными.

Сорбирующий бон легче в обращении, чем рассыпной несвязанный сорбент, однако воздействие на сорбирующий бон течений, ветра и волнения на море еще сильнее, чем на заградительный бон. Сорбирующие боны относительно легкие, особенно сразу после развертывания, и могут приподниматься от поверхности ветром, поэтому они должны привязываться или ставиться на якорь, и некоторые сорбирующие боны снабжаются специальными узлами для их закрепления. Для объединения преимуществ сорбентов и традиционных заградительных бонов некоторые изготовители производят сорбирующие боны с балластной юбкой. Для небольших разливов нефти, например, в гаванях для стоянки яхт и рыболовецких гаванях этот вид сорбента может быть полезен для сосредоточения и ликвидации разлива. Он представлен на рынке в виде продукта одноразового использования, что приводит к дополнительным затратам на утилизацию.

Буксировка сорбирующего бона для удаления тонких нефтяных пленок или блеска с поверхности воды (Рис. 12) обычно рассматривается как нецелесообразное использование ресурсов, так как пленка и блеск легко испаряются и рассеиваются в толще воды. Кроме того, действие волн и турбулентности часто приводит к насыщению сорбирующего бона водой, что серьезно ограничивает сбор нефти. Насыщение более заметно для бонов, состоящих из рассыпного несвязанного сорбента, и меньше для бонов, содержащих гомогенный сплошной материал. Кроме того, сила тяги при буксировке, по-видимому, слишком велика для большинства сорбирующих бонов, и вызывает их разрыв с последующим высвобождением сорбента и потерей впитавшейся нефти.

Листы и пластины сорбента еще более подвержены сдуванию ветром, чем сорбирующие боны, так как они не рассчитаны на привязывание или постановку на якорь ввиду непрактичности. Крупномасштабное применение листов или пластин сорбента в открытом море не является рекомендуемым методом, так как они могут быстро уплыть на большое расстояние, и хотя их сбор легче, чем сбор рассыпного сорбента, он осуществляется вручную, т.е. медленно и неэффективно. Листы, пластины и другие свободно плавающие сорбирующие материалы при их выносе на пляжи быстро заглубляются последующими приливами в нижний слой и с трудом обнаруживаются (Рис. 13).

Применение в комбинации с другими методами очистки

Для того, чтобы применяемые методы очистки не противоречили друг другу, необходимо грамотное управление устранением последствий аварии и участвующим в нем оперативным персоналом. При использовании сорбентов важно помнить, что поверхностное натяжение нефти и воды может изменяться под действием поверхностно-активных веществ, присутствующих в диспергентах. В результате этого диспергенты или другие химические вещества для очистки от нефти могут уменьшить способность сорбентов действовать по своему назначению по причине снижения их олеофильных и гидрофобных свойств, что значительно повысит количество собираемой воды и уменьшит количество собираемой нефти. В этой связи для максимизации эффекта при мероприятиях по очистке сорбенты не должны использоваться вместе с диспергентами.

Аналогичным образом, применение сорбентов не совместимо с механическим сбором нефти с помощью скиммеров. Рассыпной несвязанный сорбент, пластины и другие формы с несвязанным сорбентом могут блокировать или сильно ограничивать проходы в водосливах и насосах, а сорбирующий бон может препятствовать протеканию нефти в скиммер.

Сбор

Если сорбент не будет убран с поверхности воды, он превратится в такой же загрязнитель, как и сама нефть. Свободные частицы рассыпного сорбента могут рассеиваться на большие расстояния и составлять угрозу для фауны, главным образом по причине проглатывания его частиц. В частности, применение рассыпного сорбента не рекомендуется вблизи объектов морского фермерства, так как рыбы могут заглатывать сорбент, ошибочно приняв его за корм.

Сбор смеси нефти и сорбента с поверхности моря представляет ряд трудностей. Смесь может быть более вязкой и объемной, чем нефть сама по себе, и для сбора могут понадобиться очень мощные насосы и скиммеры. Если материал не может быть откачан, то накопительные баки на нефтесборщиках быстро заполнятся, что приведет к необходимости использования дополнительных резервуаров для хранения на палубе.

Для сбора смесей рассыпного несвязанного сорбента и нефти предпринимались попытки использовать рыболовные сети типа неводов. Однако проблемы, встречающиеся при сборе плавающей нефти, такие как забивание ячеек и отраженные волны, в той же степени свойственны и сбору сорбента. Загрязненные нефтью сети также потребуют извлечения, хранения, очистки или утилизации. В таких ситуациях возможные варианты сбора могут быть ограничены неэффективными и трудоемкими методами сбора совками или механическими черпаками.

Снятие сорбирующих бонов, листов и пластин сорбента с поверхности воды также требует больших затрат труда и времени. В частности, возросший вес насыщенного сорбирующего бона может сделать его вытягивание очень трудной задачей.



▲ Рис. 13: Сорбентные пластины выброшены на берег приливом после их размещения в море. Если они не будут быстро удалены, перемещение песка при последующих приливах накроет пластины и затруднит их уборку.

Использование сорбентов для вспомогательных и других целей

Одно из самых типичных применений сорбентов состоит в осушении небольших разливов на суше и на борту судна, но они также находят значительное применение для ряда вспомогательных функций, например, для повышения безопасности рабочих и предотвращения более широкого загрязнения. Сорбирующие маты могут использоваться для очистки скользких поверхностей на палубе судна и в пунктах обезвреживания, а также для разделения чистой и грязной зон на станциях очистки. Таким же образом, маты сорбента часто помещаются на пороге при входе в места проживания команды судна или в командные пункты на берегу, чтобы не занести нефть внутрь помещений. Как и при всех вышеописанных сценариях, во избежание ненужных потерь сорбент нужно использовать до насыщения и только после этого утилизировать.

В морском фермерстве листы сорбента с успехом использовались для сбора плавающей нефти и нефтяных пленок с поверхности воды внутри клеток для рыбы, где насыщенные нефтью листы удерживаются и могут быть легко удалены. В относительно спокойных условиях сорбирующие боны могут применяться для наружного окружения клетки для рыб или других уязвимых ресурсов с целью снижения возможности их загрязнения. Широкий ассортимент сорбентов от разрыхленных волокон до неорганических рассыпных материалов также используется при строительстве фильтров, предназначенных для предотвращения выноса нефти в водозаборные устройства, поставляющие морскую воду на различные береговые объекты, например, рыболовные заводы и чаны для выпарки рассола.

Хранение, вывоз и утилизация использованных сорбентов

Временное хранение и вывоз нефтесодержащего материала

После сбора использованного в море сорбента требуется обеспечить его хранение как на борту судна, так и затем на берегу до окончательной утилизации отходов. При сжатии



▲ *Рис. 14: Нефть, просачивающаяся через насыщенный сорбирующий бон, представляет собой источник вторичного загрязнения.*



▲ *Рис. 15: Бывший в употреблении сорбент свален на площадке временного хранения. Сжатие приведет к тому, что нефть будет вытекать из бонов - потребуются меры для предотвращения вторичного загрязнения.*



▲ *Рис. 16: Насыщенная сорбентная ловушка, вывешенная на столбе для стока нефти в контейнер с целью снижения количества несвязанной нефти в отходах.*

насыщенного сорбента, например, бона под действием веса помещаемого поверх него материала, адсорбированная нефть может начать просачиваться. Поэтому хранение на борту должно осуществляться в огороженном пространстве, чтобы вытекающие вещества не загрязняли палубу и проходы, делая их небезопасными, или не стекали за борт, вызывая повторное загрязнение. Нефте содержащий сорбент должен выгружаться с соблюдением мер предосторожности, чтобы снизить загрязнение причалов и пристаней (Рис. 14).

Нефте содержащий мусор и другие материалы, включая сорбенты, выброшенные на берег и собранные с береговой линии, обычно требуют временного хранения до того, как будет организован их вывоз и утилизация. При крупных нефтяных разливах количество собранных отходов может превысить возможности местных объектов обработки или утилизации мусора. Чрезмерное применение сорбирующих материалов усугубляет эту проблему (Рис. 15) и требует создания площадок хранения большего размера, что во многих странах требует официального разрешения. До вывоза обычно извлекается как можно больше свободной нефти (Рис. 16). Также желательно подвергнуть сорбенты сжатию для уменьшения их объема и оптимизации транспортировки. Нефть и вода, высвобожденные в результате сжатия сорбентов, должны быть собраны, и площадки их временного хранения должны быть обвалованы для предотвращения утечки загрязнителя.

Способы утилизации

Возможности утилизации нефте содержащих сорбентных материалов относительно ограничены по сравнению с возможностями утилизации жидких нефтепродуктов. Даже небольшое количество сорбента, присутствующее в массе отходов, может исключить возможность утилизации этих отходов многими способами, например, при использовании в качестве сырья на нефтеперерабатывающих заводах.

Повторное использование

В теории некоторые типы сорбентов могут быть пригодны для повторного использования, если из них удастся извлечь собранную нефть. Этого можно достичь сжатием с помощью отжимного катка или отжимной машины (как в системах скиммеров по типу швабры) либо центрифугированием или экстракцией растворителем. Сжатие обычно представляет собой самый практичный вариант и осуществимо для некоторых синтетических продуктов. При этом необходимо принять во внимание количество циклов повторного использования, которое сорбент может выдержать до потери своей пригодности в результате разрыва, разрушения или общего износа.

Другими факторами, которые нужно принять во внимание в связи с повторным использованием сорбентов, являются загрязнение потока нефтяных отходов частицами сорбента, отделившимися во время сжатия, степень снижения адсорбционной способности и процентное количество нефти, которое может быть удалено при разумных затратах рабочей силы и оборудования. С другой стороны, для некоторых сорбентов характерен рост сорбционной способности при неоднократном повторном использовании, особенно в отношении более вязких нефтепродуктов.

Сжигание

Сжигание загрязненного сорбента может представлять собой целесообразный вариант, если сорбентный материал горючий и не содержит чрезмерного количества воды. Последний критерий часто исключает возможность сжигания бывших в употреблении органических сорбентов, так как они часто менее избирательны в сборе нефти в предпочтении сбора воды и могут содержать слишком много воды. Даже если в регионе, где произошел инцидент, имеются инсинераторы, их производительность обычно рассчитана на внутренние нужды, и они будут, вероятно, перегружены внезапным поступлением большого количества нефте содержащих

отходов, произведенных при крупном разливе нефти. Среди различных видов существующих инсинераторов наиболее пригодными для сжигания большого количества мусора являются ротационные сушильные печи и мартеновские печи. Большие куски мусора, например, нефтесодержащие сорбирующие бобы, потребуются извлекать из потока отходов и делить на части до направления на сжигание.

Высокая теплотворная способность синтетических сорбентов может создать трудности для регулирования температуры в печах, и для понижения скорости подачи может потребоваться подмешивать нефтесодержащие сорбенты в поток отходов, содержащий менее горючие материалы. При полном сжигании синтетических и органических сорбентов может быть достигнуто значительное уменьшение объема материалов, направляемых на захоронение. С другой стороны, сжигание неорганических материалов устранил содержание нефти, но не снизит в значительной степени объем материала, подлежащего окончательной утилизации.

Сжигание обычно строго контролируется, и потребуются высокотемпературное горение вместе с тщательным мониторингом отходящих газов, чтобы предотвратить выпуск в атмосферу токсичных диоксинов, полиароматических углеводородов и хлорводородов, в частности, в случае сжигания синтетических сорбентов. Стоимость сжигания часто значительно превышает стоимость других методов утилизации, и это соображение также должно учитываться при принятии решения в пользу данного метода.

Захоронение

Утилизация сорбентных материалов путем захоронения также обычно строго регулируется местным или государственным законодательством. В некоторых странах нефтесодержащие сорбенты рассматриваются как опасные отходы, которые подлежат захоронению на специально отведенных для этого площадках с вытекающим из этого ростом затрат на транспортировку и утилизацию. Современные площадки обычно огораживаются непроницаемой мембраной для предотвращения стоков. В то же время в некоторых регионах, где такая изоляция обычно не используется, должно уделяться внимание мерам по предотвращению загрязнения соседствующих грунтовых и поверхностных вод.

Биоразложение

Преимуществом органических сорбентов является их способность к биоразложению. В зависимости от местных нормативов по утилизации отходов и при относительно низком содержании нефти может допускаться утилизация органических сорбентов методом возделывания земли. Нефтесодержащий сорбент распространяется по большой поверхности земли, после чего подвергается воздействию процессов биоразложения. Разложение может занять несколько лет, хотя часто оно может быть ускорено путем насыщения кислородом с помощью оборудования по рыхлению почвы и внесения удобрений. Компостирование некоторых органических сорбентов тоже может быть весьма целесообразным.

Основные выводы:

- Крупномасштабное применение сорбентов должно настоятельно ограничиваться как на суше, так и в море по той причине, что сорбенты генерируют чрезмерно большие объемы отходов, требующих утилизации.
- В то же время, применение сорбентов может быть уместно и эффективно в некоторых ситуациях, прежде всего при операциях промывки береговой линии или в случае невозможности применения других методов.
- Применение сорбентов в открытом море для сбора нефти с поверхности воды рассматривается как в высшей степени неэффективное и нецелесообразное расходование ресурсов из-за трудности точного нанесения материала на нефтяное пятно и, что еще существеннее, затрудненного последующего сбора сорбента после насыщения нефтью.
- Применение методов очистки, например, с помощью диспергентов и скиммеров не совместимо с применением сорбентов - требуется тщательно согласованное управление ликвидацией разлива для исключения совместного применения этих методов.
- Сорбенты громоздки для хранения и транспортировки. Вопрос хранения сорбентов должен быть тщательно продуман для предотвращения их повреждения грызунами, насекомыми, плесенью, влагой, ультрафиолетовым излучением или огнем.
- В связи с низкой стоимостью местные органические или неорганические материалы могут составить более экономичную альтернативу варианту складского хранения синтетических сорбентов, несмотря на меньшую эффективность сбора нефти в пересчете на единицу веса сорбента.
- Чрезмерное и непродуктивное применение сорбирующих материалов может привести к вторичному загрязнению и создать высокие затраты и значительные трудности на этапах временного хранения, вывоза и утилизации нефтесодержащих отходов. Следовательно, во избежание этих проблем выпуск сорбентов со складов, как и работа с ними, должны находиться под строгим контролем.

ТЕХНИЧЕСКИЕ ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДОКУМЕНТЫ

- 1 Воздушное наблюдение морских разливов нефти
- 2 Поведение морских разливов нефти
- 3 Применение боновых заграждений при ликвидации разливов нефти
- 4 Применение диспергентов для обработки нефтяных разливов
- 5 Применение скиммеров при ликвидации разливов нефти
- 6 Установление наличия нефти на береговой линии
- 7 Очистка береговой линии от нефти
- 8 Применение сорбентов при ликвидации разливов нефти
- 9 Избавление от нефти и мусора
- 10 Лидерство, командование и управление при разливах нефти
- 11 Последствия нефтяного загрязнения для рыбного промысла и морского фермерства
- 12 Последствия нефтяного загрязнения для социальной и экономической деятельности
- 13 Последствия нефтяного загрязнения для окружающей среды
- 14 Отбор проб и мониторинг морских разливов нефти
- 15 Подготовка и предъявление исков о возмещении ущерба от нефтяного загрязнения
- 16 Разработка планов ликвидации аварий для морских разливов нефти
- 17 Ликвидация морских разливов химических продуктов

ИТОПФ - некоммерческая организация, созданная владельцами мирового танкерного флота и их страховщиками для эффективной ликвидации морских разливов нефти, химических продуктов и других вредных веществ. Технические услуги организации включают реагирование на аварийные ситуации, предоставление консультаций по методам очистки от загрязнения, оценку нанесенного ущерба, помощь в составлении планов ликвидации разливов и предоставление обучения. ИТОПФ является источником исчерпывающей информации о нефтяном загрязнении морской среды, и данный технический документ является одним из серии, документирующей опыт технического персонала ИТОПФ. Информация из данного документа может быть воспроизведена с предварительно полученного согласия ИТОПФ. Для получения дополнительной информации, пожалуйста, свяжитесь с нашей организацией.



THE INTERNATIONAL TANKER OWNERS POLLUTION FEDERATION LIMITED

1 Oliver's Yard, 55 City Road, London EC1Y 1HQ, United Kingdom

Тел.: +44 (0)20 7566 6999

Факс: +44 (0)20 7566 6950

Круглосуточная связь:

+44 (0)7623 984 606

E-mail: central@itopf.com

Веб-сайт: www.itopf.com