УДК 621.642.6

А.С. Васильцов, В.Н. Подвезенный

МЕХАНИЗМ УДАЛЕНИЯ ДИОКСИДОМ УГЛЕРОДА УГЛЕВОДОРОДНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ С КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ РЕЗЕРВУАРОВ

Проблемы подготовки (нейтрализации, промывки, обезжиривания) резервуаров хранения, автомобильных и железнодорожных цистерн, топливных баков транспортных средств (далее резервуаров) загрязненных нефтепродуктами является актуальной как с точки зрения экологической и пожарной безопасности, так и значительных финансовых и трудовых затрат.

Загрязнения резервуаров характеризуются большим содержанием асфальто-смолистых веществ, карбенов и карбоидов представляющих собой твердые эмульгаторы, что создает значительные трудности при их очистке. Отложения в резервуарах отличаются большим содержанием неорганических соединений, представляющих собой в основном, продукты коррозии и иловые отложения.

Большое влияние на состав нефтеостатков оказывают смешение различных сортов нефтепродуктов, многократные подогревы и длительные сроки эксплуатации резервуаров без периодических очисток, в этом случае происходит накопление большого количества осадков, их уплотнение и образование твердой массы [1].

Поскольку поверхностный слой конструкционного материала не является однородным и имеет дефекты, которые схематически рассматриваются [2] как трещины, щели клиновидного сечения (устья пор), неравномерно распространенные по его поверхности и глубине [3], то загрязнению подвергается не только наружная часть поверхностного слоя металла, но и его внутренняя.

В начальный период налива нефтепродукта в резервуар за счет процессов сорбции, вызванных контактом металла топлива, происходит загрязнение наружного слоя поверхности металла топливом – образуется поверхностное загрязнение. В дальнейшем за счет диффузионных процессов нефтепродукт проникает через устье поры вглубь капиллярных пор и в результате адсорбции и капиллярной конденсации заполняет их, образуя при этом глубинное загрязнение конструкционного материала.

В нашей работе глубинные загрязнения принимаются как загрязнения устьев пор, так как здесь находится основной объем глубинных загрязнений. Углеводороды, находящиеся в капиллярных порах не оказывают значительного влияния на качество очистки поверхности.

Экспериментальные исследования процесса очистки резервуаров с использованием фотографирования и скоростной телесъемки позволили уточнить механизм удаления загрязнений с разветвленных металлических и бетонных поверхностей резервуаров. Предлагаемый механизм удаления загрязнений – пневмо-абразивоструйный способ обработки поверхности. Рабочей средой при таком способе является твердая фаза CO_2, получаемая дросселированием жидкой углекислоты до давления немного ниже давления тройной точки [4]. Гранулы сухого льда имеют значительно более низкую температуру, чем очищаемая поверхность. Резкое снижение температуры поверхностного слоя вызывает эффект «термического удара», при котором охлажденные до хрупкого состояния загрязнения легко отслаиваются от поверхности. Чем больше температурный градиент, тем меньше адгезия между материалом поверхности и загрязнениями ввиду различия их коэффициентов линейного расширения [1]. При этом основная масса объекта не охлаждается, и механические свойства конструкций не ухудшаются, что подтверждено экспериментально.

При соударении с поверхностью объекта к гранулам сухого льда подводится огромное количество холода. В результате теплообмена твердые частицы CO_2 мгновенно нагреваются и переходят в газообразное состояние, стремясь расшириться в объеме в сотни раз. Образовавшийся газ, частично проникая в пространство между загрязнениями и очищаемой поверхностью, образует так называемый «газовый клин», отламывающий под давлением частицы загрязнений от поверхности.

Для полного удаления загрязнений необходимо перманентное механическое воздействие на очищаемую поверхность. Этот процесс обеспечивается за счет кинетической энергии гранул сухого льда, вылетающих из устройства распыла со значительной скоростью [1].

Углекислый газ расширяется в объеме, и кинетическая энергия гранул сухого льда отламывает и удаляет частицы загрязнений от поверхности, рис. 1.

После слива из резервуара основного количества нефтепродуктов на его стенках остаются адгезированные, поверхностные и глубинные загрязнения в виде инородных частиц и остатков топлив, находящихся в различных фазовых состояниях. Трудоемкость их удаления находится в зависимости от величины сил связи загрязнений с конструкционными материалами [5].

Поверхностными и глубинными загрязнениями являются остатки нефтепродуктов, находящихся в резервуаре в различных фазовых состояниях. Суммарное количество остатков нефтепродуктов, удаляемое из резервуара ($M_б$) определяется уравнением:

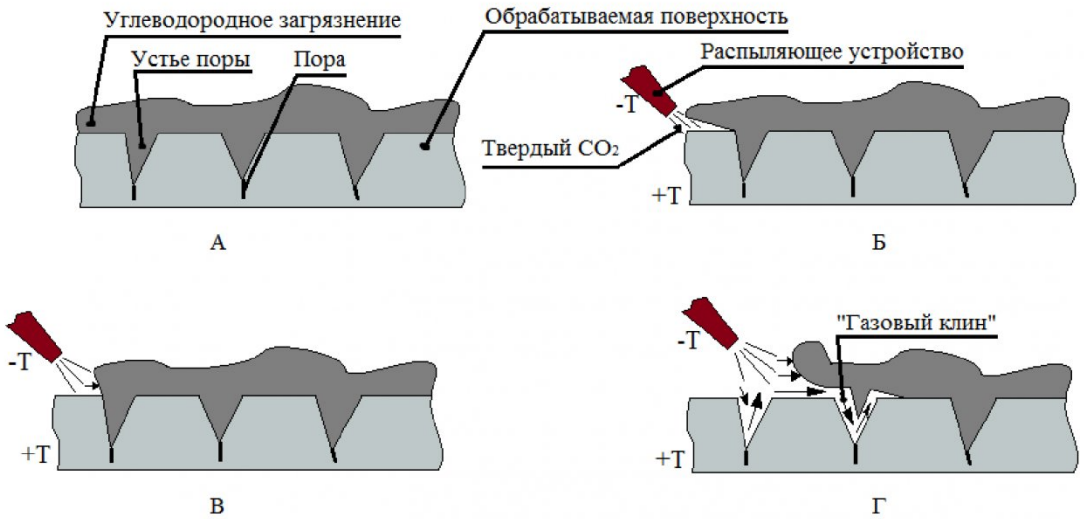

Рис. 1. Механизм удаления поверхностных и глубинных загрязнений: А – загрязненная углеводородами поверхность; Б – отслаивание загрязнений под влиянием ΔТ; В – удаление загрязнений в результате динамического воздействия твердых частиц CO_2; Г – удаление загрязнений из устьев пор металла «газовым клином».

$$M = M_{ad} + M_{pm} \quad (1)$$

где M_{ad} – масса нефтепродукта, адсорбированного наружной поверхностью конструкционных материалов, кг; M_{pm} – масса нефтепродукта в устьях пор материала, кг.

Наиболее затруднительной в процесса удаления остатков нефтепродуктов из резервуара является стадия удаления глубинных загрязнений – остатков топлив, находящихся в тупиковых порах металла, масса которых составляет 10-14% от общей массы остатков топлив [6].

В процессе удаления нефтепродуктов из пор конструкционных материалов необходимо знать величину средней текущей (остаточной) концентрации нефтепродукта в порах

$$C_i = \frac{M_i}{\sum V_n}, \quad (2)$$

где C_i – текущая концентрация нефтепродукта в порах, кг/м^3;

M_i - остаточное массосодержание нефтепродукта в порах, кг;

$\sum V_n$ – суммарный объем пор в конструкционных материалах резервуара, м^3.

Исходя из условий непрерывности процесса удаления нефтепродуктов, остаточное массосодержание нефтепродукта в устьях пор металла:

$$M_i = M_o - M', \quad (3)$$

где M' – масса нефтепродукта в чистящем веществе, кг;

M_o – исходное массосодержание нефтепродукта в устьях пор конструкционных материалов резервуара, кг:

$$M_o = \int_{\sum V_n} C_o dV_n. \quad (4)$$

где C_o – начальная концентрация нефтепродуктов в устьях пор, кг/м^3.

Так как в большинстве случаев начальная концентрация нефтепродуктов в устьях пор равна его плотности, т.е. $C_o=\rho_к$, а значение $\rho_к$ есть величина постоянная для каждого резервуара, то уравнение (4) можно записать:

$$M_o = \rho_k \times \sum V_n. \quad (5)$$

где $\rho_к$ – плотность нефтепродукта, кг/м^3.

Количество нефтепродукта, удаленное из устьев пор конструкционных материалов резервуара за время, прошедшее от начала процесса, равно:

$$M' = C' \times V'. \quad (6)$$

где C' - текущая концентрация нефтепродукта в чистящем веществе, кг/м^3;

V' – суммарный объем чистящего вещества, м^3.

Подставив в уравнение (2) значения из (3), (5), (6), получим:

$$C_i = \rho_k - \frac{C'V'}{\sum V_n}. \quad (7)$$

Таким образом, полученные уравнения дают возможность определить значения C_i, M_i, знание которых необходимо для оперативного управления процессом удаления остатков нефтепродуктов из резервуара и повышения качества зачистных работ.

Процесс очистки внутренней поверхности резервуаров представляет собой удаление загрязнений с помощью твердого CO_2 с необходимой полнотой или эффективностью.

Эффективность очистки можно оценить различными величинами.

Если обозначить $A_н$ начальное загрязнение

образца (до очистки), а $A_к$ – конечное загрязнение (после очистки), то эффективность очистки можно определить соотношением:

$$\alpha_O = \frac{A_к}{A_н} \cdot 100\%. \quad (8)$$

Величина α_o показывает долю загрязнений в процентах от начального загрязнения, которая осталась на объекте после очистки.

Величина β_o определяет долю начального загрязнения в процентах, удаленную с объекта в результате очистки:

$$\beta_O = \frac{A_н - A_к}{A_н} \cdot 100\%. \quad (9)$$

Кроме того, эффективность очистки оценивают посредством коэффициента очистки:

$$K_O = \frac{A_н}{A_к}. \quad (10)$$

Коэффициент очистки, характеризуя степень очистки, показывает, во сколько раз уменьшилось в результате очистки загрязнение поверхности.

Иногда для относительно больших значений коэффициента очистки используют логарифм этих значений, который обозначают D_o и называют индексом очистки:

$$D_O = \lg \frac{A_н}{A_к} = \lg K_O. \quad (11)$$

Между величинами, определяющими эффективность очистки, существует определенная связь:

$$\alpha_O = 100 - \beta_O; K_O = \frac{100}{\alpha}; D_O = \lg K_O. \quad (12)$$

На рис. 2 видно, что изменение величины α_o обратно пропорционально изменению величины β_o: при понижении α_o величина β_o растет. Загрязнение после очистки всегда меньше начального загрязнения, поэтому коэффициент K_o>1.

Максимальное значение коэффициента очистки в соответствии с уравнением 10 может быть

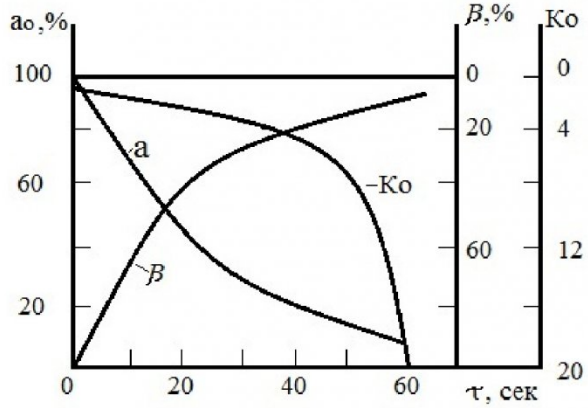

Рис. 2. Зависимость эффективности очистки от времени обработки τ, с

равно бесконечности.

Итак, эффективность очистки можно определить при помощи различных величин: α_o, β_o, K_o, D_o.. Каждая из них характеризует полноту очистки и может служить критерием оценки качества работ по удалению загрязнений [4].

В процессе удаления загрязнений удельный поток нефтепродукта, диффундирующий из объема устьев пор и проходящий через поверхность в единицу времени, согласно закону Фика, [7]:

$$I = -\frac{dM}{S \times d\tau}, \quad (13)$$

Или для одномерной диффузии, например, вдоль оси пор [8]:

$$I = -D_M \left(\frac{dC}{dL} \right)_n, \quad (14)$$

где M – масса диффундируемого вещества, кг;

S – поверхность диффузии, м^2;

τ – время, час;

D_M – коэффициент молекулярной диффузии, м^2/час;

C – концентрация нефтепродукта, кг/м^3;

L – координата, нормальная к изоконцентрационной поверхности n, м.

В процессе удаления остатков загрязнений из объема устьев пор убыль топлива должна постоянно компенсироваться подводом чистящего вещества. Количество нефтепродукта, доставленного к устью поры диффузией, равно количеству нефтепродукта, поступившего в чистящее вещество, в единицу времени, равно:

$$\frac{dM'}{d\tau} = -\frac{dM}{d\tau}, \quad (15)$$

где M - масса нефтепродукта в устьях пор, кг.

Массу нефтепродукта, перешедшего в чистящее вещество из объема устьев пор:

$$M' = \int_{V'} C' \times dV', \quad (16)$$

Масса нефтепродукта в устьях пор определяется по формуле:

$$M = \int_{\Sigma V_n} C_i \times dV_n, \quad (17)$$

Для конструкционного материала, имеющего множество пор, убыль массы нефтепродукта из пор:

$$\Delta M = \int_{\Sigma V_n} (C_O - C_i) dV_n, \quad (18)$$

Так как:

$$\frac{d\Delta M}{d\tau} = -\frac{dM}{d\tau}, \quad (19)$$

то, после подстановки значений (16) и (18) в (15), имеем:

$$\frac{d}{d\tau}\int_{V'} C' \times dV' = \frac{d}{d\tau}\int_{\sum V_n} (C_o - C_i) \times dV_n, \quad (20)$$

Уравнения (15) и (20) являются условием непрерывности процесса удаления топлива из открытых (тупиковых) пор металла, объем которых постоянен во времени.

Так как в процессе криогенного воздействия величина dM является потоком нефтепродуктов, извлекаемого из объема пор ΣV_n через поверхность диффузии S в единицу времени τ, то с учетом уравнений (18), (19), (13) и (14) составим уравнение баланса процесса удаления нефтепродукта из открытых (тупиковых) пор поверхности конструкционных материалов резервуара:

$$\frac{d}{d\tau}\int_{\sum V_n}(C_o - C_i)dV_n = -D_M \int_S \left(\frac{dC}{dL}\right)_n \times dS, \quad (21)$$

Левая часть уравнения (21) выражает изменение массосодержания нефтепродукта в устьях пор металла. Правая часть уравнения учитывает изменение потока нефтепродукта под воздействием проникновения чистящего вещества в объем устьев пор.

Общее время процесса удаления нефтепродукта из устьев пор конструкционного материала или время непрерывного контакта чистящего вещества с очищаемой поверхностью металла находится из уравнения (21):

$$\tau = -\frac{1}{D_M}\int \frac{d\int(C_o - C_i)dV_n}{\int_S \left(\frac{dC}{dL}\right)_n dS}. \quad (22)$$

Так как выражение

$$-D_M\left(\frac{dC}{dL}\right)_n$$

имеет конечную величину, то в конце процесса концентрация нефтепродукта в порах $C_к$=0, а весь объем устьев пор заполнен чистящим веществом. Поэтому время окончания процесса очистки определяется как:

$$\tau_э = lim_{c_к \to 0}\,\tau. \quad (23)$$

В статье приведены теоретические основы процесса удаления загрязнений с помощью диоксида углерода. Учитываются не только поверхностные загрязнения, но и глубинные, находящиеся в устьях пор конструкционного материала. Исходя из этого предложен механизм удаления углеводородных загрязнений, сочетающий в себе термоудар с механическим воздействием. Математически определена эффективность очистки, которая зависит от соотношения начального и конечного загрязнения образца. Выявлена зависимость эффективности очистки от времени обработки поверхности. Получена формула, определяющая общее время удаления углеводородов из устьев пор конструкционного материала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Подвезенный, В.Н.* Современные методы зачистки резервуаров для нефти и нефтепродуктов / В.Н. Подвезенный, А.С. Васильцов, С.И. Иванова. – Красноярск: ИПК СФУ, 2009. – 203 с.
2. *Лихтман, В.И.* Физико-химическая механика металлов / В.И. Лихтман, Е.Д. Щукин. – М.: изд АН СССР, 1962. – 304 с.
3. *Сулима, А.М.* Качество поверхностного слоя и усталостная прочность деталей из жаропрочных и титановых сплавов / А.М. Сулима, М.И. Евстигнеев. – М.: Машиностроение, 1974. – 256 с.
4. Курылев, Е.С. Холодильные установки / Е.С. Курылев, В.В. Основский. – СПб.: Политехника, 2002. – 576 с.
5. *Зимон, А.Д.* Адгезия жидкости и смачивание. – М.: Химия, 1974. – 416 с.
6. *Аксельрезд, Г.А.* Введение в капиллярно-химическую технологию. – М.: Химия, 1983. – 264 с.
7. *Касаткин, А.Г.* Основные процессы и аппараты химической технологии. – М.: Химия, 1971. – 784 с.
8. Основы жидкостной экстракции/ Г.А. Ягодин [и др.]. – М.: Химия, 1981. – 400 с.

Авторы статьи:

Васильцов
Артем Сергеевич ,
аспирант (Сибирский Федеральный Университет, Институт нефти и газа).
Тел.: 8-950-412-24-91.
E-mail: artem74990@mail.ru

Подвезенный
Валерий Никифорович ,
докт.. техн.наук, профессор каф.. «Топливообеспечение и горючесмазочные материалы» (Сибирский Федеральный Университет, Институт нефти и газа).
Тел.: 8-913-5934491.
e-mail: togsming@mail.ru