

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 245419 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **442004**

(22) Data zgłoszenia: **2022.08.11**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2024.02.12 BUP 07/2024**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2024.07.22 WUP 30/2024**

(51) MKP:

B08B 9/08 (2006.01)

C23G 5/024 (2006.01)

B01D 53/14 (2006.01)

B01D 53/52 (2006.01)

B01D 53/72 (2006.01)

B01D 53/78 (2006.01)

C11D 7/24 (2006.01)

C11D 1/66 (2006.01)

C11D 1/02 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

**CLIMBEX SPÓŁKA Z OGRANICZONĄ
ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ, Opole, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:

WOJCIECH KRASODOMSKI, Kraków, PL

STEFAN PTAK, Gorlice, PL

ARTUR ANTOSZ, Kraków, PL

HALINA PAWLAK-KRUCZEK, Wrocław, PL

MICHAŁ CZEREP, Wrocław, PL

PIOTR STEMPORSKI, Opole, PL

MACIEJ SPODZIEJA, Praszka, PL

(74) Pełnomocnik:

**rzecz. pat. Józefa Halina Winogradnik,
Wrocław, PL**

(54) Tytuł:

Sposób wspomaganie czynnikami chemicznymi dekontaminacji zbiorników ropy naftowej

PL 245419 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wspomagania czynnikami chemicznymi dekontaminacji zbiorników ropy naftowej, zwłaszcza wielogabarytowych zbiorników magazynowych.

Zbiorniki magazynowe ropy naftowej, zgodnie z obowiązującymi przepisami dotyczącymi przeglądów technicznych, są okresowo poddawane procesom czyszczenia. Proces ten dla zbiorników, w których przechowywane były produkty naftowe, wymaga zachowania szczególnej ostrożności i zapewnienia bezpieczeństwa obsłudze, szczególnie w przypadku wykonywania remontów, modernizacji lub zmiany rodzaju magazynowanego produktu.

Znany z opisu zgłoszenia patentowego CA 2504352 A1 sposób usuwania ze strefy gazowej, substancji szkodliwych dla środowiska, takich jak benzen, perchloroetylen lub inne węglowodory i/lub rozpuszczalniki, stosowany w przemyśle petrochemicznym, polega na tym, że gaz lub opary przepuszcza się przez układ chłodzący o temperaturze, poniżej temperatury kondensacji usuwanych substancji, a po skropleniu usuwa się zestalone szkodliwe substancje.

Innym rozwiązaniem, opisanym w patencie NL2007010 C jest sposób usuwania substancji niebezpiecznych ze zbiornika, w którym opary odprowadzane do urządzenia zbierającego, są w nim schładzane do temperatury 5°C poniżej temperatury początkowej i powyżej temperatury topnienia usuwanych substancji niebezpiecznych. Przy czym skroplone niebezpieczne substancje z fazy gazowej, po zmieszaniu z gazem obojętnym, są podgrzewane do temperatury 5°C powyżej temperatury topnienia, a po usunięciu materiałów niebezpiecznych są zwracane do zbiornika. Taki cykl powtarza się, a recykling kontynuuje do osiągnięcia pożądanego poziomu resztkowego materiału niebezpiecznego w zbiorniku.

W patencie europejskim EP 2240210B, opisano usuwanie i redukcję cuchnących substancji ze zbiorników bitumitu i ciężkich olejów, polegające na kontaktowaniu fazy gazowej z czynnikami aktywnymi, wprowadzanymi w postaci drobnych kropeł, które łącząc się z cuchnącymi substancjami redukują zapachy. Wynalazek ten nie obejmuje dekontaminacji zbiorników, ograniczając się do redukowania zapachów szkodliwie oddziałujących na powonienie obsługi.

W rozwiązaniu znanym z patentu europejskiego EP 2534426B skrócenie czasu „płukania na czysto” uzyskuje się przez przemieszczanie powietrza, zawierającego środek dekontaminujący, za pomocą wentylatora przez katalizator.

Opisany w zgłoszeniu patentowym WO16100229 A1 sposób usuwania z gazów emitowanych ze zbiornika magazynowego lub instalacji produkcyjnej, lotnych związków organicznych (VOC), siarkowodoru i/lub merkaptanów obejmuje kontaktowanie gazowego strumienia zasilającego z ciekłym absorbentem VOC i co najmniej jednym związkiem hydroksylowym, takim jak eter glikolowy lub alkohol C₆-C₁₈ oraz substancją usuwającą siarkowodor i merkaptan w komorze oczyszczania skrubera gazu, a następnie odbieranie produktu gazowego, zasadniczo wolnego od VOC i związków siarki z komory obróbki skrubera.

Sposób usuwania szkodliwych gazów i zanieczyszczeń węglowodorowych z obiektów rafineryjnych podczas postoju, opisany w patencie US10357809 B polega na wtryskiwaniu do obiektu, za pomocą strumienia pary wodnej, chemicznej mieszanki rozpuszczalnika, zmieszanego ze środkiem powierzchniowo czynnym. Wprowadzona mieszanka rozpuszcza szkodliwy materiał węglowodorowy, umożliwia kondensację strumienia gazu i usuwa szkodliwe opary z urządzenia w sposób efektywny. W jednym wariantcie sposobu rozpuszczalnik jest wybrany z grupy obejmującej ksylen, benzen, alkilobenzen, toluen i ich mieszaniny. W innym wariantcie rozpuszczalnikiem jest aromatyczny, alifatyczny, parafinowy, naftenowy, polimeryczny, fenolowy lub fluorowcowany związek węglowodorowy.

Z patentu US9017488B2 znany jest proces szybkiego usuwania zanieczyszczeń węglowodorowych i szkodliwych gazów z wewnętrznych powierzchni chemicznie zanieczyszczonych reaktorów katalitycznych, zbiorników procesowych, złóż i komór absorpcyjnych, sprężarek i urządzeń rafineryjnych, w fazie gazowej bez użycia pary. Środek czyszczący zawierający jeden lub więcej rozpuszczalników organicznych, wtryskiwany do zanieczyszczonego sprzętu wraz z gazem nośnym w postaci oparów, zapewnia skuteczne czyszczenie sprzętu.

Podczas magazynowania ropy naftowej oraz jej pochodnych na dnie zbiorników gromadzą się parafiny, żywice, ropy, piasek oraz produkty korozji w postaci gęstych osadów. Skład osadów wytrącających się na dnie zbiornika jest różnorodny, zasadniczo zawierają one węglowodory lotne (VOC), zwłaszcza szkodliwe dla zdrowia i środowiska benzen, węglowodory ciężkie oraz siarkowodor i składniki nieorganiczne, takie jak piasek, rdza i glina. Szczególnie niebezpieczny jest siarczek żelaza, który może

być źródłem samozapłonu oraz promieniotwórcze, naturalne materiały radioaktywne występujące w złożu ropy naftowej. Czyszczenie zbiornika, w którym były przechowywane produkty naftowe, wymaga usunięcia niebezpiecznych substancji chemicznych, w tym kancerogennego benzenu, toluenu i ksylenu oraz siarkowodoru aby zapewnić bezpieczeństwo obsłudze.

Wielkogabarytowe zbiorniki ropy naftowej oczyszczane są systemem automatycznego czyszczenia (ATC – *Automated Tank Cleaning*)), obejmującym etapy upłynniania osadów, wymywania osadów wodą, wentylacji oraz finalnego doczyszczania. Technologia ATC pozwala wprowadzić na oczyszczenie zbiornika z osadu i odzysk dennych wartościowych węglowodorów, ale ich wentylacja wiąże się z wprowadzeniem par związków szkodliwych, do atmosfery zewnętrznej.

Stosowana w branży technologia automatycznego czyszczenia zbiorników, obejmuje procesy: 1. upłynnienia zalegających osadów dennych, 2. odpompowania odzyskanych węglowodorów, 3. mycia wnętrza zbiornika strumieniem ciepłej wody pod dużym ciśnieniem, 4. recyrkulacji wody myjącej wraz z separacją fazy węglowodorowej, 5. wentylacji, 6. doczyszczania w celu usunięcia fazy ropno-osadowej z dna zbiornika. W systemie tym po zakończeniu recyrkulacji wody myjącej i separacji fazy węglowodorowej, fazę gazową w zbiorniku zastępuje się atmosferą bezpieczną dla obsługi poprzez wentylację. Intensywna wentylacja czyszczonego zbiornika, w której włązy remontowe są otwierane, a zanieczyszczone węglowodorami powietrze jest wyciągane ze zbiornika i emitowane do atmosfery, prowadzona do osiągnięcia dopuszczalnego poziomu stężeń substancji niebezpiecznych, jest czasochłonna i stosunkowo droga. W związku z nieustannie zaostrzonymi przepisami ochrony środowiska dotyczącymi czyszczenia zbiorników i innych instalacji rafineryjnych, przed otwarciem zbiorników i wprowadzeniem obsługi do wnętrza zbiornika, obniża się stężenie szkodliwych oparów, do dopuszczalnych zakresów, które wynoszą: 1) benzen – do 1,6 mg/m³, 2) pentan, izopentan, n-pentan – do 3000 mg/m³, 3) toluen – do 100 mg/m³, 4) ksylen – do 100 mg/m³, 5) siarkowodór – 7 mg/m³.

Celem wynalazku jest rozwiązanie problemu skutecznego usuwania ze zbiornika i unieszkodliwiania gazów niebezpiecznych i osadu węglowodorowego, emitującego szkodliwe związki, takie jak benzen, pentan, toluen, ksylen oraz siarkowodór, pozostałego na dnie i powierzchniach wewnętrznych, w ostatnim etapie czyszczenia zbiornika.

Istota sposobu dekontaminacji strefy gazowej w zbiornikach ropy naftowej, według wynalazku polega na przemywaniu całej objętości zbiornika przy użyciu naprzemiennie niepolarnego i polarnego medium dekontaminującego, z dodatkiem co najmniej jednego związku powierzchniowo czynnego w co najmniej jednym z mediów. Przy czym niepolarnie medium dekontaminujące, pochodzące z przerobu ropy naftowej i/lub z regeneracji olejów odpadowych i/lub świeżego oleju bazowego w postaci średniej frakcji naftowej o lepkości kinematycznej 0,8–14 mm²/s w temperaturze 100°C, charakteryzujące się zakresem temperatury wrzenia, nie więcej niż 5% destyluje do 200°C i nie mniej niż 90% destyluje do 540°C, ewentualnie zawiera od 10 ppm do 5000 ppm jednego lub mieszaniny kilku związków powierzchniowo czynnych. Związek powierzchniowo czynny, wybrany jest z grupy obejmującej: surfaktanty anionowe – alkiloeterosiarczany, sól sodową sulfobursztynianu dietyloheksylu, sól sodową sulfonianu kwasu laurylowego, surfaktanty niejonowe – etoksylozony/propoksylozony 2-etylo-1-heksanol, oHLB od 9.5 do 10.5, etoksyloowane diole, alkoksypolietylenoksyetanol, eter trietylononylowy glikolu polietylenowego, polioksyetylen dinonylofenylowy, liniowy kopolimer blokowy tlenku etylenu i tlenku propylenu, będący pochodną glikolu propylenowego. Naprzemiennie prowadzi się wymywanie substancji szkodliwych, z resztkowym osadem dennym i pozostałościami niepolarnego medium dekontaminującego, strumieniem wody w roli polarnego medium dekontaminującego, ewentualnie z dodatkiem od 10 ppm do 5000 ppm, co najmniej jednego związku powierzchniowo czynnego, wybranego z grupy obejmującej: surfaktanty anionowe – alkiloeterosiarczany, sól sodową sulfobursztynianu dietyloheksylu, sól sodową sulfonianu kwasu laurylowego, surfaktanty niejonowe – etoksylozony/propoksylozony 2-etylo-1-heksanol, oHLB od 9.5 do 10.5, etoksyloowane diole, alkoksypolietylenoksyetanol, eter trietylononylowy glikolu polietylenowego, polioksyetylen dinonylofenylowy, liniowy kopolimer blokowy tlenku etylenu i tlenku propylenu będący pochodną glikolu propylenowego. Przemywanie fazy gazowej i osadu dennego prowadzi się w temperaturze od 25 do 65°C w zbiorniku czyszczonym. Stosuje się w pojedynczym cyklu przemywania od 1% m/m do 50% m/m medium niepolarnego w stosunku do oszacowanej ilości osadu w zbiorniku przed rozpoczęciem procesu dekontaminacji oraz od 1 do 20 razy więcej medium polarnego w pojedynczym cyklu przemywania, w stosunku do objętości medium niepolarnego. Temperatury medium polarnego i niepolarnego wynoszą od 30 do 65°C, a po każdym cyklu przemywania polarnym lub niepolarnym medium dekontaminującym, z dodatkiem środków powierzchniowo czynnych odprowadza się

poza zbiornik skondensowaną mieszaninę mediów czyszczących, zawierającą zaadsorbowane zanieczyszczenia węglowodorowe i inne substancje oraz pozostały w zbiorniku osad w sposób ciągły lub okresowy. Przemycanie określonymi porcjami mediów dekontaminujących, powtarza się sekwencyjnie, aż do uzyskania w zbiorniku zamierzonego obniżenia poziomu stężenia lekkich węglowodorów, takich jak benzen, toluen, ksyleny węglowodory C5+ i siarkowodoru.

Korzystnie po usunięciu zanieczyszczeń niepolarnym i polarnym medium dekontaminującym, z dodatkiem związku powierzchniowo czynnego, w co najmniej jednym medium, fazę gazową poddaje się adsorpcji na złożu sorbentu stałego, obejmującej cyrkulację fazy gazowej, prowadzoną w temperaturze od 25 do 65°C ze zbiornika przez kolumnę sorpcyjną wypełnioną złożem węgla aktywnego, umiejscowioną korzystnie na zewnątrz zbiornika. Korzystnie w końcowym cyklu przemycania procesu dekontaminacji, wprowadza się wodny roztwór etanolamin, obniżających stężenie siarkowodoru do wartości poniżej 7 mg/m³, takich jak dietanolaminy (DEA) i/lub trietanolaminy (TEA) i/lub N-metyldietanolaminy (MDEA), o stężeniu od 0,05% do 2% m/m.

Korzystnie, w przypadku powstania emulsji w odprowadzanej poza zbiornik skondensowanej mieszaninie wodno-olejowej, zawierającej zaadsorbowane zanieczyszczenia węglowodorowe i inne szkodliwe substancje wraz z resztką osadu, rozdziela się emulsję ropy naftowej na fazę ropy naftowej i fazę wodną przy użyciu od 5 do 2000 ppm deemulgatora, takiego jak związki powierzchniowo czynne lub ich mieszaniny o strukturze niejonowych polimerów wysokocząsteczkowych, oksyalkilowanych żywic fenolowych, alkoksylogowanych polioli, pochodnych poliimin, kopolimerów blokowych tlenku etylenu i tlenku propylenu, modyfikowanych polidimetylosiloksanów, kwasu aminotrimetylenofosfonowego.

Korzystnie w przypadku pojawienia się w fazie wodnej śladów fazy organicznej po separacji faz skondensowanej mieszaniny wodno-olejowej, wprowadza się do fazy wodnej od 0,4 do 1000 ppm, jeden lub kilka klaryfikatorów, w postaci związków powierzchniowo czynnych o strukturze kopolimerów blokowych tlenku etylenu i tlenku propylenu, amidów poliakrylowych, estrów izopropylowych kwasu polimektakrylowego. Korzystnie wodę wydzieloną przy zastosowaniu demulgatorów i/lub klaryfikatorów z odprowadzanej poza zbiornik skondensowanej mieszaniny wodno-olejowej w pojedynczym cyklu dekontaminacji, zawraca się do przemycania, w roli polarnego medium dekontaminującego.

Po będącej przedmiotem wynalazku eliminacji zanieczyszczeń, zapewnione jest bezpieczne oczyszczanie zbiornika w jego wnętrzu, przez pracowników fizycznie usuwających resztki zanieczyszczeń, bez konieczności dodatkowej, intensywnej wentylacji zbiornika oraz bez stosowania dodatkowych środków ochrony dróg oddechowych. Stosowanie sposobu czyszczenia zbiorników według wynalazku, minimalizuje ryzyko skażenia atmosfery związkami niebezpiecznymi dla środowiska (VOC, w tym BTEX i siarkowodor). Sposób usuwania związków niepożądanych, gwarantuje obniżenie zawartości węglowodorów w oczyszczonym zbiorniku do poziomu zgodnego z polskimi normami dot. najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) wynikającymi z rozporządzenia Ministra Pracy i Polityki społecznej z dnia 6 czerwca 2014 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy.

Zastosowanie surfaktantów wspomagających dekontaminację pozwala na zmniejszenie ilości cykli wymywania, a co za tym idzie na skrócenie czasu procesu i usunięcie większej ilości osadów z czyszczonego zbiornika. Zastosowanie demulgatorów i/lub klaryfikatorów, wspomagających proces pozwala na zwiększenie odzysku fazy węglowodorowej oraz obniżenie ilości zanieczyszczeń w wodzie odpadowej z procesu kierowanej do oczyszczalni ścieków, ponadto na zmniejszenie zużycia wody, dzięki wykorzystaniu w pojedynczym cyklu recykulacji wydzielonej wody jako polarnego medium dekontaminującego.

Przedmiot wynalazku został przedstawiony w przykładach wykonania, nieograniczających zakresu jego ochrony.

Przykład 1

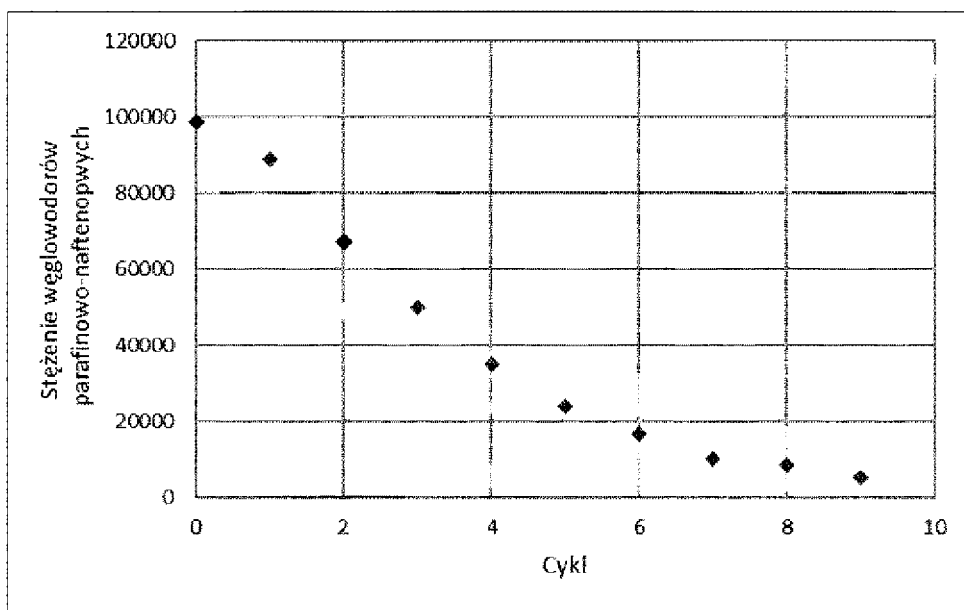
Sposób dekontaminacji według wynalazku, realizuje się w laboratoryjnej instalacji modelowej, symulującej zbiornik magazynowy ropy naftowej. Zbiornik wykonany z blachy stalowej, pracujący pod ciśnieniem atmosferycznym (max. do 1,1 atm.) o średnicy 80 cm i wysokości ok. 35 cm, zaopatrzony jest w króćce na ścianach bocznych, umożliwiającymi wprowadzanie badanych reagentów i obojętnych gazów.

Zbiornik przykryty demontowalną pokrywą, ma dno w kształcie stożka o wysokości 1,5 cm. W pokrywie zamontowana jest umiejscowiona centralnie głowica rozpylająca, do zraszania fazy gazowej niepolarnym medium dekontaminującym i układ sześciu rozpylających głowic skośnych, pozwalający na zraszanie polarnym medium dekontaminującym. Przed rozpoczęciem prób, po dokładnym zamknięciu

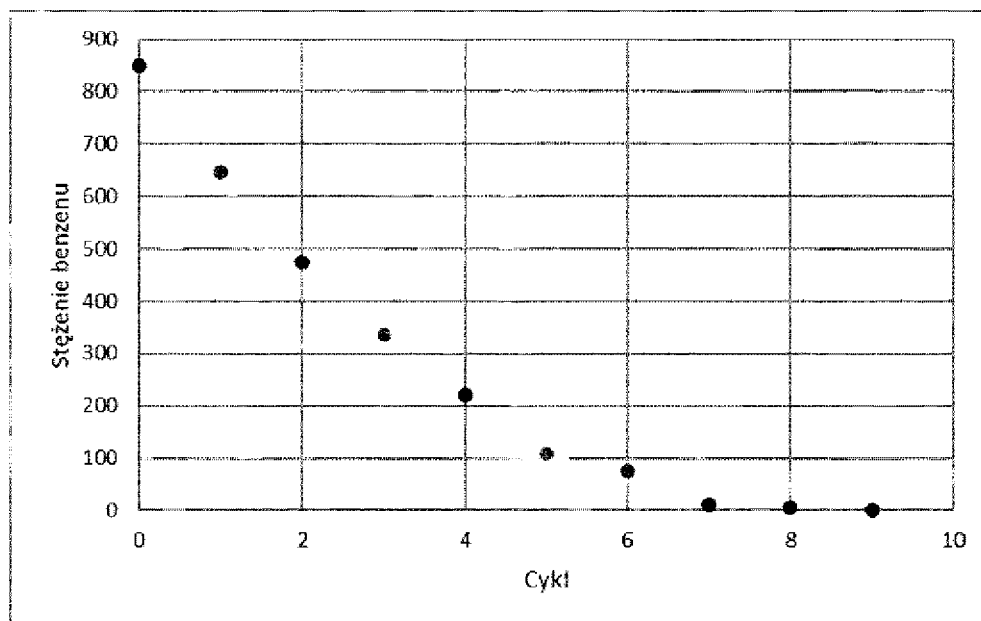
zbiornika wprowadza się do niego azot, a następnie ogrzewa do temperatury ok. 40°C. Do zbiornika modelowego wprowadza się 1695 g osadu, pobranego ze zbiorników magazynowych podczas ich czyszczenia metodą ATC. Przestrzeń w zbiorniku wstępnie przemywa się silnym strumieniem wody, a następnie w temperaturze ok. 40°C (38,5–41,5°C) przemywa się rozproszonym strumieniem niepolarnego medium dekontaminującego, w postaci średniej frakcji naftowej o lepkości 4,189 mm²/s w temperaturze 100°C, charakteryzującej się zakresem temperatur wrzenia: 5% destyluje do 314°C, 90% destyluje do 485°C pochodzącej z przerobu ropy naftowej, do której wprowadzono 100 mg/dm³ anionowego surfaktanta z grupy alkiloeterosiarczanów o nazwie handlowej Sulforokanol 225/L. Po każdej porcji niepolarnego medium dekontaminującego wprowadza się silny strumień polarnego medium dekontaminującego przez głowice skośne do momentu wymycia ze zbiornika pozostałości medium niepolarnego, w zależności od cyklu ilość polarnego medium dekontaminującego wynosi od 1000 ml do 1500 ml. Po każdym z 6 cykli procesu, fazę denną wymieszaną z medium odbiera się przez spust dolny zbiornika. Tabela 1 przedstawia skład fazy gazowej w zbiorniku, analizowany po każdym cyklu.

Tabela 1 Stężenia węglowodorów i siarkowodoru w fazie gazowej w kolejnych cyklach

Składnik		Cykl						Sorpcja			
		0	1	2	3	4	5	6	1h	2h	3h
węglowodory parafinowo-naftenowe	mg/m ³	98535	88909	67054	49926	35029	23877	16550	10031	8431	5240
benzen	mg/m ³	850	647	474	335	220	108	76	11	5	1.4
toluen	mg/m ³	1013	789	413	364	240	150	110	51	24	15
etylobenzen	mg/m ³	364	320	250	201	172	110	63	21	13	5
ksyleny	mg/m ³	985	820	574	364	286	190	123	98	24	7



Wykres 1 Zmiany stężenia węglowodorów parafinowo-naftenowych w fazie gazowej w kolejnych cyklach.



Wykres 2 Zmiany stężenia benzenu w fazie gazowej w kolejnych cyklach

Cykliczne przemywanie przestrzeni zbiornika prowadzone jest do obniżenia stężenia benzenu poniżej 100 mg/m^3 . Po zakończeniu ostatniego cyklu w kolejnym stadium prowadzi się adsorpcję na złożu węgla aktywnego, polegającą na cyrkulacji fazy gazowej ze zbiornika przez kolumnę sorpcyjną wypełnioną złożem węgla aktywnego, umiejscowioną na zewnątrz zbiornika. Oczyszczaną fazę gazową przetłacza się ze zbiornika, pompą KNF Laboport (prędkość przepływu $10 \text{ dm}^3/\text{min}$), króćcem ssącym przez kompresor, do kolumny sorpcyjnej, wypełnionej 20 g złoża węgla aktywnego i zwraca do zbiornika. Proces adsorpcji prowadzi się w temperaturze od 25 do 65°C , do momentu osiągnięcia w atmosferze zbiornika bezpiecznego poziomu stężeń VOC. Zgodnie z normami, aby możliwe było wejście pracowników do środka zbiornika w celu usunięcia resztek zanieczyszczeń, stężenia te wynoszą: benzen – poniżej $1,6 \text{ mg/m}^3$, pentany – poniżej $3\ 000 \text{ mg/m}^3$, toluen – poniżej 100 mg/m^3 , ksylen – poniżej 100 mg/m^3 i siarkowodoru (poniżej 7 mg/m^3). Węgiel aktywny, przed wprowadzeniem do adsorbera, kondycjonuje się przez 2 godziny w temp. 130°C . W efekcie realizacji sposobu, już po 6 cyklach dekontaminacji uzyskano obniżenie stężenia benzenu do poziomu 76 mg/m^3 , stężenia węglowodorów parafinowo-naftenowych do ok. $16\ 500 \text{ mg/m}^3$ i pozostałych monitorowanych węglowodorów aromatycznych $120\text{--}160 \text{ mg/m}^3$. Po etapie sorpcji uzyskano stężenia benzenu do poziomu $1,4 \text{ mg/m}^3$, stężenia węglowodorów parafinowo-naftenowych do ok. $5\ 000 \text{ mg/m}^3$ i pozostałych monitorowanych węglowodorów aromatycznych $5\text{--}15 \text{ mg/m}^3$. Ponadto w zbiorniku pozostało ok. 250 g sykiego osadu praktycznie niezawierającego węglowodorów (ok. 15% wprowadzonego osadu).

Dla porównania wykonano test dekontaminacji identycznego środowiska w tym samym zbiorniku z użyciem tej samej średniej frakcji naftowej jako niepolarnego medium dekontaminującego na przemian z wodą jako polarnym medium dekontaminującym, a następnie sorpcji na węglu aktywnym, bez użycia surfaktantów, aż do osiągnięcia w atmosferze zbiornika bezpiecznego poziomu stężeń VOC. Obniżenie stężenia benzenu do poziomu poniżej 100 mg/m^3 uzyskano jednak dopiero po 9 cyklach przemywania, przy stężeniu węglowodorów parafinowo-naftenowych ponad $20\ 000 \text{ mg/m}^3$. Finalne stężenie sumy pozostałych monitorowanych węglowodorów aromatycznych po 9 cyklu osiągnęło poziom $30\text{--}75 \text{ mg/m}^3$. Po zakończeniu dekontaminacji w zbiorniku pozostało ok. 24% wprowadzonego osadu.

Z porównania sposobu dekontaminacji według wynalazku ze sposobem bez użycia surfaktanta wynika, że przedmiotowy sposób zapewnia szybsze (już w 6 cyklach przemywania) obniżenie stężenia benzenu poniżej poziomu 100 mg/m^3 i stężenia węglowodorów parafinowo-naftenowych do ok. $16\ 500 \text{ mg/m}^3$ i skuteczniejsze usunięcie osadów resztkowych ze zbiornika (15% pozostałych osadów resztkowych).

Przykład 2

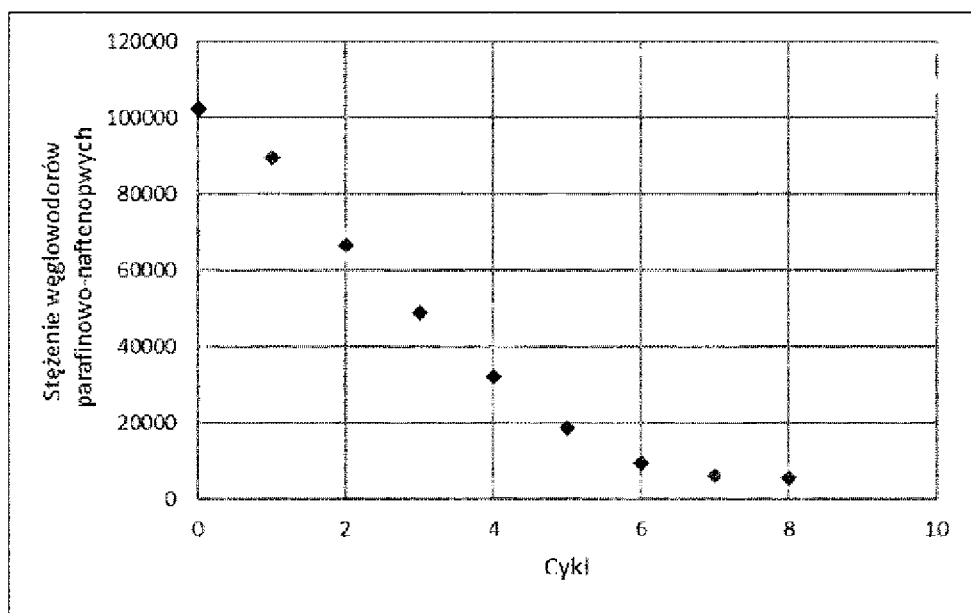
Dekontaminację realizuje się w zbiorniku i sposobem jak w przykładzie 1, z udziałem 1534 g osadu. Przestrzeń w zbiorniku po wstępnym przemyciu wodą, w temperaturze ok. 40°C (38,5–41,5°C) przemywa się rozproszonym strumieniem niepolarnego medium dekontaminującego, w postaci średniej frakcji naftowej o lepkości 4,189 mm²/s w temperaturze 100°C, charakteryzującej się zakresem temperatur wrzenia: 5% destyluje do 314°C, 90% destyluje do 485°C, pochodzącej z przerobu ropy naftowej, do której wprowadzono 100 mg/dm³ anionowego surfaktanta z grupy alkiloeterosiarczanów o nazwie handlowej Sulforokanol 225/L. Po każdej porcji niepolarnego medium dekontaminującego wprowadza się silny strumień polarnego medium dekontaminującego przez głowice skośne do momentu wymycia ze zbiornika pozostałości medium niepolarnego.

W zależności od cyklu ilość polarnego medium dekontaminującego wynosi od 1000 ml do 1500 ml. W dwóch ostatnich, cyklach dekontaminacji do wody stosowanej jako polarny czynnik dekontaminujący dodaje się 100 mg/dm³ anionowego surfaktanta z grupy alkiloeterosiarczanów o nazwie handlowej Sulforokanol 225/L. Cykliczne przemywanie przestrzeni zbiornika prowadzone jest do obniżenia stężenia benzenu poniżej 100 mg/m³.

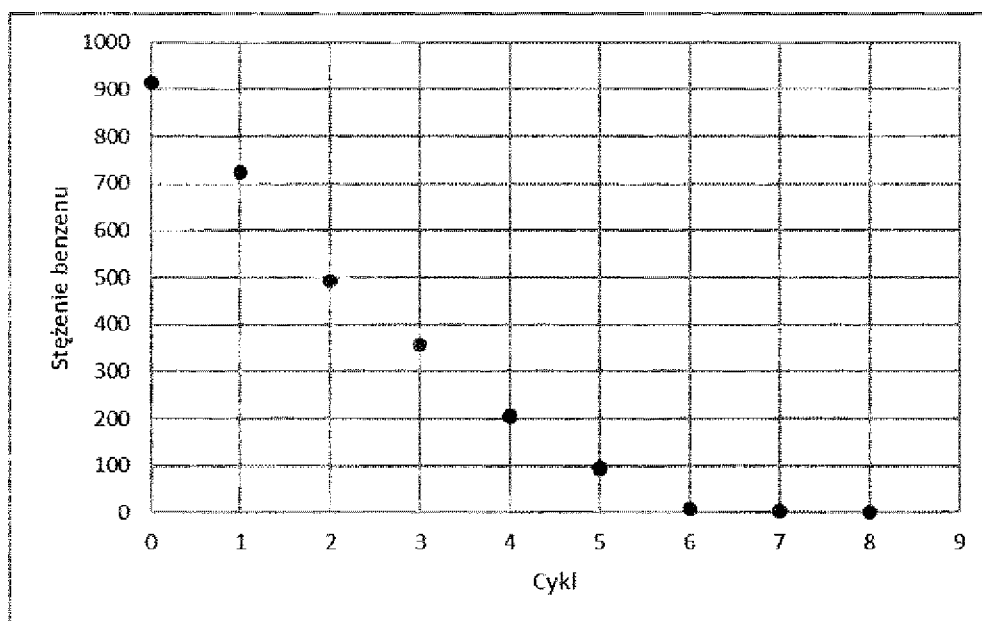
Zrealizowano 5 cykli procesu, podczas których fazę denną wymieszaną z wprowadzonym medium odbiera się przez spust dolny zbiornika z szybkością odpowiadającą ilości wprowadzanego medium dekontaminującego.

Tabela 2 Stężenia węglowodorów i siarkowodoru w fazie gazowej w kolejnych cyklach

Składnik		Cykl					Sorpccja			
		0	1	2	3	4	5	1h	2h	3h
węglowodory parafinowo-naftcnowe	mg/m ³	102336	89364	66520	48685	32065	18560	9500	6230	5400
benzen	mg/m ³	915	723	493	358	205	94	8	5	1,4
toluen	mg/m ³	1010	852	659	364	223	135	72	42	15
etylobenzen	mg/m ³	380	290	205	165	115	75	30	14	6
ksyleny	mg/m ³	953	805	492	289	198	126	85	52	25



Wykres 3 Zmiany stężenia węglowodorów parafinowo-naftenowych w fazie gazowej w kolejnych cyklach.



Wykres 4 Zmiany stężenia benzenu w fazie gazowej w kolejnych cyklach

Po zakończeniu ostatniego, piątego cyklu w kolejnym stadium prowadzi się adsorpcję na złożu węgla aktywnego, polegającą na cyrkulacji fazy gazowej ze zbiornika przez kolumnę sorpcyjną wypełnioną złożem węgla aktywnego, umiejscowioną na zewnątrz zbiornika. Oczyszczaną fazę gazową przetłacza się ze zbiornika, pompą KNF Laboport (prędkość przepływu $10 \text{ dm}^3/\text{min}$), króćcem ssącym przez kompresor, do kolumny sorpcyjnej, wypełnionej 20 g złoża węgla aktywnego i zwraca do zbiornika. Proces adsorpcji prowadzi się w temperaturze od 25 do 65°C , do momentu osiągnięcia w atmosferze zbiornika bezpiecznego poziomu stężeń VOC. Zgodnie z normami, aby możliwe było wejście pracowników do środka zbiornika w celu usunięcia resztek zanieczyszczeń, stężenia te wynoszą: benzen – poniżej $1,6 \text{ mg}/\text{m}^3$, pentany – poniżej $3000 \text{ mg}/\text{m}^3$, toluen – poniżej $100 \text{ mg}/\text{m}^3$, ksylen – poniżej

100 mg/m³) i siarkowodoru (poniżej 7 mg/m³). Węgiel aktywny, przed wprowadzeniem do adsorbera, kondycjonuje się przez 2 godziny w temp. 130°C.

W efekcie realizacji sposobu, już po 5 cyklach dekontaminacji realizowanej poprzez przemywanie uzyskano obniżenie stężenia benzenu do poziomu 94 mg/m³, stężenia węglowodorów parafinowo-naftenowych do ok. 18600 mg/m³ i pozostałych monitorowanych węglowodorów aromatycznych 75–135 mg/m³. Po etapie sorpcji uzyskano stężenia benzenu do poziomu 1,4 mg/m³, stężenia węglowodorów parafinowo-naftenowych do ok. 5400 mg/m³ i pozostałych monitorowanych węglowodorów aromatycznych 6–25 mg/m³. Ponadto w zbiorniku pozostało ok. 170 g osadu praktycznie niezawierającego węglowodorów (ok. 11% wprowadzonego osadu).

Dla porównania wykonano test dekontaminacji identycznego środowiska w tym samym zbiorniku z użyciem tej samej średniej frakcji naftowej jako niepolarnego medium dekontaminującego na przemian z wodą jako polarnym medium dekontaminującym, a następnie sorpcji na węglu aktywnym, bez użycia surfaktantów, aż do osiągnięcia w atmosferze zbiornika bezpiecznego poziomu stężeń VOC. Obniżenie stężenia benzenu do poziomu poniżej 100 mg/m³ uzyskano jednak dopiero po 9 cyklach przemywania, przy stężeniu węglowodorów parafinowo-naftenowych ponad 20000 mg/m³. Finalne stężenie sumy pozostałych monitorowanych węglowodorów aromatycznych po 9 cyklu osiągnęło poziom 30–75 mg/m³. Po zakończeniu dekontaminacji w zbiorniku pozostało ok. 24% wprowadzonego osadu.

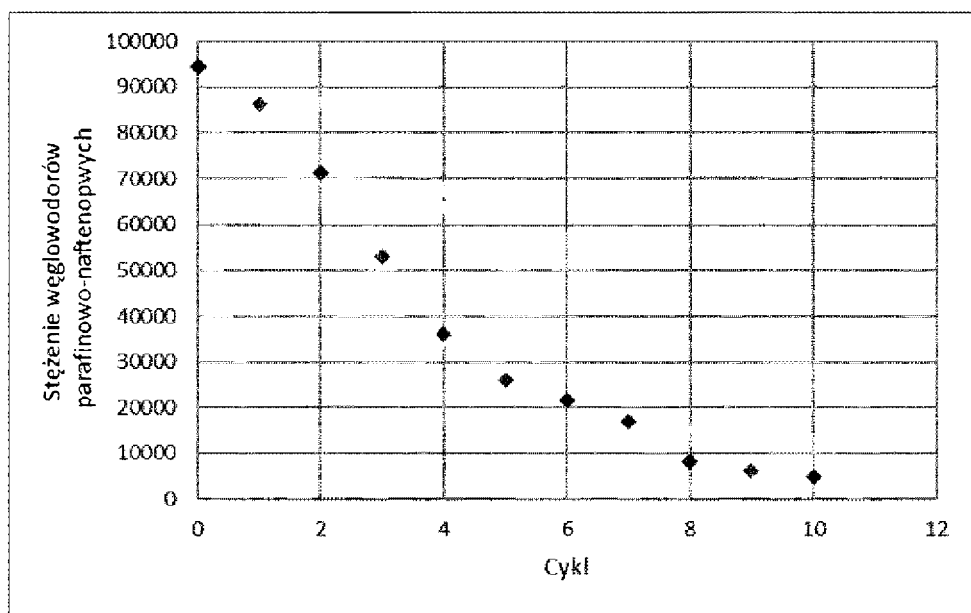
Z porównania sposobu dekontaminacji według wynalazku ze sposobem bez użycia surfaktanta wynika, że przedmiotowy sposób zapewnia szybsze obniżenie stężenia benzenu poniżej poziomu 100 mg/m³ i stężenia węglowodorów parafinowo-naftenowych poniżej 20000 mg/m³ i skuteczniejsze usunięcie osadów resztkowych ze zbiornika (11% pozostałych osadów resztkowych).

Przykład 3

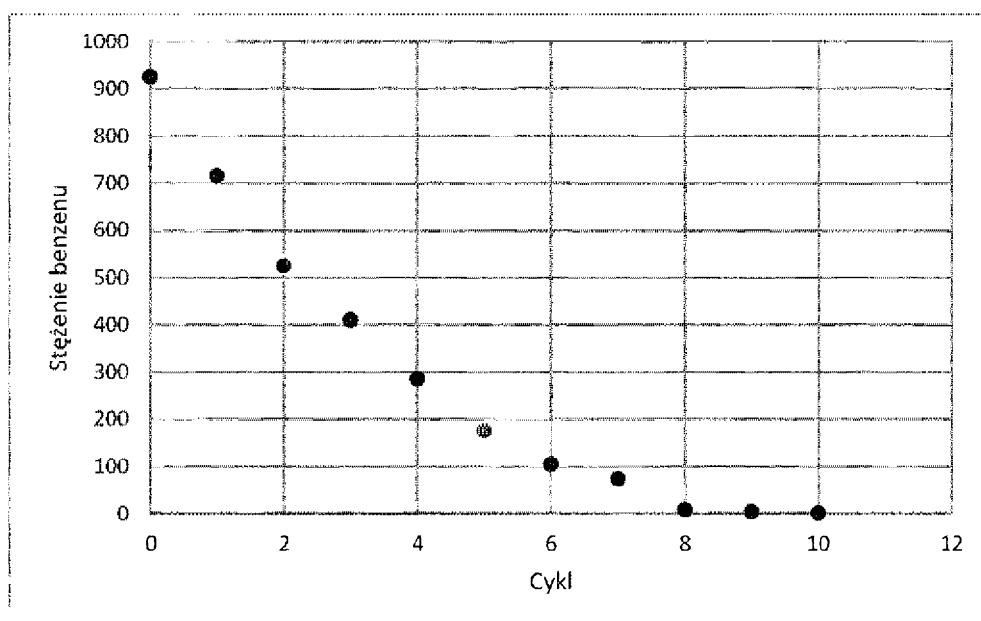
Dekontaminację realizuje się w zbiorniku i sposobem jak w przykładzie 1, z udziałem 1662 g osadu. Przestrzeń w zbiorniku po wstępnym przemyciu wodą, w temperaturze ok. 40°C (38,5–41,5°C) przemywa się rozproszonym strumieniem niepolarnego medium dekontaminującego, w postaci średniej frakcji naftowej o lepkości 4,189 mm²/s w temperaturze 100°C, charakteryzującej się zakresem temperatur wrzenia: 5% destyluje do 314°C, 90% destyluje do 485°C pochodzącej z przerobu ropy naftowej. Po każdej porcji niepolarnego medium dekontaminującego wprowadza się silny strumień polarnego medium dekontaminującego przez głowice skośne do momentu wymycia ze zbiornika pozostałości medium niepolarnego, w zależności od cyklu ilość polarnego medium dekontaminującego wynosi od 1000 ml do 1500 ml. W dwóch ostatnich, cyklach dekontaminacji do wody stosowanej jako polarny czynnik dekontaminujący dodaje się 100 mg/dm³ anionowego surfaktanta z grupy alkiloeterosiarczanów o nazwie handlowej Sulforokanol 225/L. Cykliczne przemywanie przestrzeni zbiornika prowadzi się do obniżenia stężenia benzenu poniżej 100 mg/m³. Zrealizowano 7 cykli procesu, podczas których fazę denną wymieszaną z wprowadzonym medium odbiera się przez spust dolny zbiornika z szybkością odpowiadającą ilości wprowadzanego medium dekontaminującego.

Tabela 3 Stężenia węglowodorów i siarkowodoru w fazie gazowej w kolejnych cyklach

Składnik		Cykl							Sorpcja			
		0	1	2	3	4	5	6	7	1h	2h	3h
węglowodory parafinowo-naftenowe	mg/m ³	94585	86200	71220	53056	36029	25877	21550	17031	8200	6200	4920
benzen	mg/m ³	925	715	525	410	285	175	104	73	8	4	1.4
tolucn	mg/m ³	1050	950	650	456	332	225	156	98	45	31	11
etylobenzen	mg/m ³	402	356	265	201	165	110	85	63	21	11	6
ksyleny	mg/m ³	965	810	585	464	365	245	165	135	98	24	7



Wykres 5 Zmiany stężenia węglowodorów parafinowo-naftenowych w fazie gazowej w kolejnych cyklach.



Wykres 6 Zmiany stężenia benzenu w fazie gazowej w kolejnych cyklach

Po zakończeniu ostatniego, siódmego cyklu w kolejnym stadium prowadzi się adsorpcję na złożu węgla aktywnego, polegającą na cyrkulacji fazy gazowej ze zbiornika przez kolumnę sorpcyjną wypełnioną złożem węgla aktywnego, umiejscowioną na zewnątrz zbiornika. Oczyszczaną fazę gazową przetłacza się ze zbiornika, pompą KNF Laboport (prędkość przepływu $10 \text{ dm}^3/\text{min}$), króćcem ssącym przez kompresor, do kolumny sorpcyjnej, wypełnionej 20 g złoża węgla aktywnego i zwraca do zbiornika. Proces adsorpcji prowadzi się w temperaturze od 25 do 65°C , do momentu osiągnięcia w atmosferze zbiornika bezpiecznego poziomu stężeń VOC. Zgodnie z normami, aby możliwe było wejście pracowników do środka zbiornika w celu usunięcia resztek zanieczyszczeń, stężenia te wynoszą: benzen – poniżej $1,6 \text{ mg}/\text{m}^3$, pentany – poniżej $3000 \text{ mg}/\text{m}^3$, toluen – poniżej $100 \text{ mg}/\text{m}^3$, ksylen – poniżej

100 mg/m³) i siarkowodoru (poniżej 7 mg/m³). Węgiel aktywny, przed wprowadzeniem do adsorbera, kondycjonuje się przez 2 godziny w temp. 130°C.

W efekcie realizacji sposobu, już po 7 cyklach dekontaminacji realizowanej poprzez przemywanie uzyskano obniżenie stężenia benzenu do poziomu 73 mg/m³, stężenia węglowodorów parafinowo-naftenowych do ok. 17000 mg/m³ i pozostałych monitorowanych węglowodorów aromatycznych 63–135 mg/m³. Po etapie sorpcji uzyskano redukcję stężenia benzenu do poziomu 1,4 mg/m³, stężenia węglowodorów parafinowo-naftenowych do ok. 4920 mg/m³ i pozostałych monitorowanych węglowodorów aromatycznych 6–11 mg/m³. Ponadto w zbiorniku pozostało ok. 270 g osadu praktycznie niezawierającego węglowodorów (ok. 18% wprowadzonego osadu).

Dla porównania wykonano test dekontaminacji identycznego środowiska w tym samym zbiorniku z użyciem tej samej średniej frakcji naftowej jako niepolarnego medium dekontaminującego na przemian z wodą jako polarnym medium dekontaminującym, a następnie sorpcji na węglu aktywnym, bez użycia surfaktantów, aż do osiągnięcia w atmosferze zbiornika bezpiecznego poziomu stężeń VOC. Obniżenie stężenia benzenu do poziomu poniżej 100 mg/m³ uzyskano jednak dopiero po 9 cyklach przemywania, przy stężeniu węglowodorów parafinowo-naftenowych ponad 20000 mg/m³. Finalne stężenie sumy pozostałych monitorowanych węglowodorów aromatycznych po 9 cyklu osiągnęło poziom 30–75 mg/m³. Po zakończeniu dekontaminacji w zbiorniku pozostało ok. 24% wprowadzonego osadu.

Z porównania sposobu dekontaminacji według wynalazku ze sposobem bez użycia surfaktanta wynika, że przedmiotowy sposób zapewnia szybsze obniżenie stężenia benzenu poniżej poziomu 100 mg/m³ i stężenia węglowodorów parafinowo-naftenowych poniżej 20000 mg/m³ i skuteczniejsze usunięcie osadów resztkowych ze zbiornika (18% pozostałych osadów resztkowych).

Przykład 4

Dekontaminację realizuje się w zbiorniku i sposobem jak w przykładzie 1, z udziałem 1586 g osadu. Przestrzeń w zbiorniku po wstępnym przemyciu wodą, w temperaturze 48,5–51,5°C przemywa się rozproszonym strumieniem niepolarnego medium dekontaminującego, w postaci średniej frakcji naftowej o lepkości 1,538 mm²/s w temp. 100°C, charakteryzującej się zakresem temperatur wrzenia: 5% destyluje do 203°C, 90% destyluje do 322°C, pochodzącej z przerobu ropy naftowej, z dodatkiem 50 mg/dm³ soli sodowej sulfobursztynianu dietyloheksylu o nazwie handlowej Sulfobursztynian DOSS70 w roli anionowego surfaktanta. Po każdej porcji niepolarnego medium dekontaminującego wprowadza się silny strumień polarnego medium dekontaminującego przez głowice skośne, do momentu wymycia ze zbiornika pozostałości medium niepolarnego, w zależności od cyklu ilość polarnego medium dekontaminującego wynosiła od 800 ml do 1600 ml. Cykliczne przemywanie przestrzeni zbiornika prowadzi się do obniżenia stężenia benzenu poniżej 100 mg/m³. Zrealizowano 6 cykli procesu, podczas których fazę denną wymieszaną z wprowadzanym medium odbiera się przez spust dolny zbiornika z szybkością odpowiadającą ilości wprowadzanego medium dekontaminującego. W pierwszym i drugim cyklu procesu dekontaminacji uzyskano zemułgowaną mieszaninę wody – polarnego medium dekontaminującego z niepolarnym medium dekontaminującym oraz pozostałościami ropy i osadu z dna zbiornika. Do mieszaniny dodaje się demulgator w postaci oksyalkilowanych żywic fenolowych Witbreak GBG-3172 w ilości 100 mg/dm³, który po 30 minutach spowodował rozdział emulsji na układ dwufazowy zawierający po pierwszym cyklu 40% (vol.) fazy wodnej o umiarkowanym zmętnieniu (transmitancja 45–55%) i 60% (vol.) fazy węglowodorowej. Wodę oddzielono i dodano do niej klaryfikator, będący mieszaniną kopolimerów blokowych tlenku etylenu i tlenku propylenu o nazwie handlowej Synperonic LF/30, w ilości 20 mg/dm³. W efekcie uzyskano fazę wodną o transmitancji powyżej 80%. Tak wydzieloną i sklarowaną wodę zastosowano w kolejnych cyklach dekontaminacji, co pozwoliło na ograniczenie ilości wody w procesie dekontaminacji.

Dla porównania w przypadku prowadzenia procesu w tych samych warunkach bez zastosowania demulgatora i klaryfikatora po 30 min. Pozostało ok. 50% (vol.) emulsji, a objętość wydzielonych faz wynosiła odpowiednio 20% (vol.) – faza wodna, 30% (vol.) faza węglowodorowa. Faza wodna charakteryzowała się silnym zmętnieniem (transmitancja poniżej 20%).

Po zakończeniu ostatniego, szóstego cyklu w kolejnym stadium prowadzi się adsorpcję na złożu węgla aktywnego, analogicznie jak opisano w przykładzie 2.

W efekcie realizacji sposobu, po 6 cyklach dekontaminacji realizowanej poprzez przemywanie uzyskano obniżenie stężenia benzenu do poziomu 86 mg/m³, stężenia węglowodorów parafinowo-naftenowych do ok. 16500 mg/m³ i pozostałych monitorowanych węglowodorów aromatycznych 56–98 mg/m³. Po etapie sorpcji uzyskano stężenia benzenu do poziomu 1,4 mg/m³, stężenia węglowodorów

parafinowo-naftenowych do ok. 4522 mg/m³ i pozostałych monitorowanych węglowodorów aromatycznych 7–11 mg/m³. Ponadto w zbiorniku pozostało ok. 265 g osadu praktycznie niezawierającego węglowodorów (ok. 17% wprowadzonego osadu).

Dla porównania wykonano test dekontaminacji identycznego środowiska w tym samym zbiorniku z użyciem tej samej średniej frakcji naftowej jako niepolarnego medium dekontaminującego na przemian z wodą jako polarnym medium dekontaminującym, a następnie sorpcji na węglu aktywnym bez użycia chemicznych środków wspomagających proces, aż do osiągnięcia w atmosferze zbiornika bezpiecznego poziomu stężeń VOC. Obniżenie stężenia benzenu do poziomu 98 mg/m³ uzyskano jednak dopiero po 9 cyklach przemywania, przy stężeniu węglowodorów parafinowo-naftenowych ok. 20000 mg/m³. Finalne stężenie sumy pozostałych monitorowanych węglowodorów aromatycznych po 9 cyklu osiągnęło poziom 45–135 mg/m³. Po zakończeniu dekontaminacji w zbiorniku pozostało ok. 24% wprowadzonego osadu.

Z porównania sposobu dekontaminacji według wynalazku ze sposobem bez użycia surfaktanta wynika, że przedmiotowy sposób zapewnia szybsze obniżenie stężenia benzenu poniżej poziomu 100 mg/m³ i stężenia węglowodorów parafinowo-naftenowych poniżej 20000 mg/m³ i skuteczniejsze usunięcie osadów resztkowych ze zbiornika (17% pozostałych osadów resztkowych). Dodatkowo zastosowanie demulgatora i klaryfikatora pozwala na powtórne wykorzystanie wody w kolejnych cyklach procesu dekontaminacji.

Przykład 5

Dekontaminację realizuje się w zbiorniku i sposobem jak w przykładzie 1, z udziałem 1706 g osadu wzbogaconego siarkowodorem. Przestrzeń w zbiorniku po wstępnym przemyciu wodą, w temperaturze 43,5–46,5°C przemywa się niepolarnym medium dekontaminującym, w postaci oleju bazowego rerafinowanego o lepkości 4,253 mm²/s w temperaturze 100°C, charakteryzującego się zakresem temperatur wrzenia: 5% destyluje do 309°C, 90% destyluje do 528°C, pochodzącego z regeneracji olejów odpadowych (olej N-100) z dodatkiem 1000 mg/dm³ etoksylowanego/propoksylowanego 2-etylo-1-heksanolu o nazwie handlowej ECOSURF LFE-635) jako surfaktanta niejonowego. Po każdej porcji niepolarnego medium dekontaminującego wprowadza się silny strumień polarnego medium dekontaminującego przez głowice skośne do momentu wymycia ze zbiornika pozostałości medium niepolarnego, w zależności od cyklu ilość polarnego medium dekontaminującego wahała się od 600 ml do 1200 ml. Do wody stosowanej jako polarny czynnik dekontaminujący dodaje się 10 mg/dm³ anionowego surfaktanta, soli sodowej sulfobursztynianu dietyloheksylu o nazwie handlowej Sulfobursztynian DOSS70. Cykliczne przemywanie przestrzeni zbiornika prowadzone jest do obniżenia stężenia benzenu poniżej 100 mg/m³. Zrealizowano 6 cykli procesu, podczas których fazę denną wymieszaną z wprowadzanym medium odbiera się przez spust dolny zbiornika z szybkością odpowiadającą ilości wprowadzanego medium dekontaminującego.

W czwartym i kolejnych cyklach procesu dekontaminacji układ dwufazowy zawiera ok. 70% (vol.) fazy wodnej o umiarkowanym zmętnieniu (transmitancja 55–65%) i 30% (vol.) fazy węglowodorowej. Wodę oddziela się i dodaje do niej anionowy klaryfikator, będący amidem poliakrylowym o nazwie handlowej Novofloc 124, w ilości 2 mg/dm³. Pozwoliło to na uzyskanie klarownej fazy wodnej o transmitancji powyżej 80%. Tak wydzieloną i sklarowaną wodę zastosowano do dalszej dekontaminacji, co pozwoliło na ograniczenie ilości wody w procesie.

Do szóstego cyklu dekontaminacji do polarnego medium dekontaminującego dodano 0,5% aminy DEA w celu usunięcia siarkowodoru.

Po zakończeniu ostatniego, szóstego cyklu w kolejnym stadium prowadzi się adsorpcję na złożu węgla aktywnego, analogicznie jak opisano w przykładzie 2.

W efekcie realizacji sposobu, po 6 cyklach dekontaminacji realizowanej poprzez przemywanie uzyskano obniżenie stężenia benzenu do poziomu 85 mg/m³, stężenia węglowodorów parafinowo-naftenowych do ok. 17850 mg/m³ i pozostałych monitorowanych węglowodorów aromatycznych 62–115 mg/m³. Równocześnie stwierdzono spadek stężenia siarkowodoru z 315 mg/m³ do poniżej 7 mg/m³. Po etapie sorpcji uzyskano stężenia benzenu do poziomu 1,4 mg/m³, stężenia węglowodorów parafinowo-naftenowych do ok. 4522 mg/m³ i pozostałych monitorowanych węglowodorów aromatycznych 8–15 mg/m³. Ponadto w zbiorniku pozostało ok. 252 g osadu praktycznie niezawierającego węglowodorów (ok. 15% wprowadzonego osadu).

Sposób dekontaminacji według wynalazku zapewnia szybkie obniżenie stężenia benzenu poniżej poziomu 100 mg/m³ i stężenia węglowodorów parafinowo-naftenowych poniżej 20000 mg/m³ oraz skuteczniejsze usunięcie osadów resztkowych ze zbiornika (15% pozostałych osadów resztkowych).

Zastosowanie aminy DEA pozwala na skuteczne usunięcie siarkowodoru. Dodatkowo zastosowanie klaryfikatora pozwala na powtórne wykorzystanie wody w kolejnych cyklach procesu dekontaminacji.

Przykład 6

Dekontaminację realizuje się w zbiorniku i sposobem jak w przykładzie 1, z udziałem 1631 g osadu wzbogaconego siarkowodorem. Po wstępnym przemyciu wodą, przestrzeń w zbiorniku w temperaturze 53,5–57,0°C przemywa się rozproszonym strumieniem niepolarnego medium dekontaminującego, w postaci oleju bazowego SAE 10 o lepkości 5,651 mm²/s w temperaturze 100°C, charakteryzującego się zakresem temperatur wrzenia: 5% destyluje do 335°C, 90% destyluje do 471°C pochodzącego z przeróbki ropy naftowej, z dodatkiem 3000 mg/dm³ surfaktantu niejonowego, w postaci mieszaniny etoksyloowanych dioli (C12–14) alkoksypolietylenoksyetanolu, eteru trietylononylowego glikolu polietylenowego, polioksyetyleno dinonylofenyloвого, liniowego kopolimeru blokowego tlenku etylenu i tlenku propylenu będącego pochodną glikolu propylenowego o nazwie handlowej TERGITOL15-S-9. Naprzemiennie po każdej porcji niepolarnego medium dekontaminującego wprowadza się silny, strumień polarnego medium dekontaminującego przez głowice skośne do momentu wymycia ze zbiornika pozostałości medium niepolarnego. W zależności od cyklu ilość polarnego medium dekontaminującego wynosiła od 600 ml do 1200 ml. Cykliczne przemywanie przestrzeni zbiornika prowadzi się do obniżenia stężenia benzenu poniżej 100 mg/m³. Zrealizowano 4 cykle, podczas których fazę denną wymieszaną z wprowadzanym medium odbiera się przez spust dolny zbiornika z szybkością odpowiadającą ilości wprowadzanego medium dekontaminującego.

W pierwszym i drugim cyklu procesu dekontaminacji uzyskano zemulgowaną mieszaninę polarnego medium dekontaminującego jakim jest woda z niepolarnym medium dekontaminującym oraz pozostałościami ropy i osadu z dna zbiornika. Do mieszaniny dodano demulgator będący mieszaniną kopolimeru blokowego tlenku etylenu i tlenku propylenu z kwasem aminotrimetylenofosfonowym o nazwie handlowej DR222 w ilości 10 mg/dm³, w efekcie po ok. 30 minutach uzyskano rozdział emulsji na układ dwufazowy zawierający po pierwszym cyklu 40% (vol.) fazy wodnej o niskim zmętnieniu (transmitancja powyżej 70%) i 60% (vol.) fazy węglowodorowej. Tak wydzieloną wodę zastosowano w kolejnych cyklach dekontaminacji, co pozwoliło na ograniczenie zużycia wody w procesie.

Do czwartego cyklu dekontaminacji do polarnego medium dekontaminującego dodano 0,1% aminy MDEA w celu usunięcia siarkowodoru.

Po zakończeniu ostatniego, czwartego cyklu w kolejnym stadium prowadzi się adsorpcję na złożu węgla aktywnego, analogicznie jak opisano w przykładzie 2.

W efekcie, po 4 cyklach dekontaminacji realizowanej sposobem uzyskano obniżenie stężenia benzenu do poziomu 97 mg/m³, stężenia węglowodorów parafinowo-naftenowych do ok. 19230 mg/m³ i pozostałych monitorowanych węglowodorów aromatycznych 58–96 mg/m³. Równocześnie stwierdzono spadek stężenia siarkowodoru z 294 mg/m³ do poniżej 7 mg/m³. Po etapie sorpcji uzyskano redukcję stężenia benzenu do poziomu 1,4 mg/m³, stężenia węglowodorów parafinowo-naftenowych do ok. 5668 mg/m³ i pozostałych monitorowanych węglowodorów aromatycznych 6–12 mg/m³. Ponadto w zbiorniku pozostało ok. 246 g osadu praktycznie niezawierającego węglowodorów (ok. 15% wprowadzonego osadu).

Sposób dekontaminacji według wynalazku zapewnia szybkie obniżenie stężenia benzenu poniżej poziomu 100 mg/m³ i stężenia węglowodorów parafinowo-naftenowych poniżej 20000 mg/m³ oraz skuteczniejsze usunięcie osadów resztkowych ze zbiornika (ok. 15% pozostałych osadów resztkowych). Zastosowanie aminy MDEA zapewnia skuteczne usunięcie siarkowodoru, a zastosowanie demulgatora pozwala na powtórne wykorzystanie wody w kolejnych cyklach procesu dekontaminacji.

Przykład 7

Dekontaminację realizuje się w zbiorniku i sposobem jak w przykładzie 1, z udziałem 1651 g osadu wzbogaconego siarkowodorem. Przestrzeń w zbiorniku wstępnie przemywa się silnym strumieniem wody, a następnie w temperaturze 38,5–41,5°C przemywa niepolarnym medium dekontaminującym, w postaci oleju bazowego SN 100 o lepkości 4,217 mm²/s w temperaturze 100°C, charakteryzującego się zakresem temperatur wrzenia: 5% destyluje do 314°C, 90% destyluje do 456°C pochodzącego z przeróbki ropy naftowej, z dodatkiem 500 mg/dm³ soli sodowej sulfobursztynianu dietyloheksylu o nazwie handlowej Sulfobursztynian DOSS70 w roli surfaktanta anionowego. Po każdej porcji niepolarnego medium dekontaminującego wprowadza się silny strumień polarnego medium dekontaminującego przez głowice skośne do momentu wymycia ze zbiornika pozostałości medium niepolarnego, w zależności od cyklu ilość polarnego medium dekontaminującego wynosi od 600 ml do 1200 ml. Do wody

stosowanej jako polarny czynnik dekontaminujący dodaje się 300 mg/dm^3 surfaktantu niejonowego – mieszaniny etoksyloowanych dioli (C12-14), alkoksypolietylenoksyetanolu, eteru trietylononylowego glikolu polietylenowego, polioksyetylenu dinonylofenyloвого, liniowego kopolimeru blokowego tlenu etylenu i tlenu propylenu będącego pochodną glikolu propylenowego propylenowego o nazwie handlowej TERGITOL15-S-9.

Cykliczne przemywanie przestrzeni zbiornika prowadzi się do obniżenia stężenia benzenu poniżej 100 mg/m^3 . Zrealizowano 5 cykli procesu, podczas których fazę denną wymieszaną z wprowadzanym medium odbiera się przez spust dolny zbiornika z szybkością odpowiadającą ilości wprowadzanego medium dekontaminującego. W pierwszym i drugim cyklu procesu dekontaminacji uzyskano zemulgowaną mieszaninę polarnego medium dekontaminującego jakim jest woda z niepolarnym medium dekontaminującym oraz pozostałościami ropy i osadu z dna zbiornika. Do mieszaniny dodano demulgator będący mieszaniną alkoksylowanych polioli oraz pochodnych poliimin, o nazwie handlowej Kemeleks D-501 w ilości 500 mg/dm^3 , który spowodował po ok. 30 minutach rozdział emulsji na układ dwufazowy zawierający po pierwszym cyklu 45% (vol.) fazy wodnej o niskim zmętnieniu (transmitancja powyżej 70%) i 55% (vol.) fazy węglowodorowej. Tak wydzieloną wodę zastosowano w kolejnych cyklach dekontaminacji, co pozwoliło na ograniczenie zużycia wody.

Do piątego cyklu dekontaminacji do polarnego medium dekontaminującego dodano 2% aminy TEA w celu usunięcia siarkowodoru.

Po zakończeniu ostatniego, piątego cyklu w kolejnym stadium prowadzi się adsorpcję na złożu węgla aktywnego, analogicznie jak opisano w przykładzie 2.

W efekcie realizacji sposobu, po 5 cyklach dekontaminacji realizowanej poprzez przemywanie uzyskano obniżenie stężenia benzenu do poziomu 89 mg/m^3 , stężenia węglowodorów parafinowo-naftenowych do ok. 18980 mg/m^3 i pozostałych monitorowanych węglowodorów aromatycznych $54\text{--}99 \text{ mg/m}^3$. Równocześnie stwierdzono spadek stężenia siarkowodoru z 246 mg/m^3 do poniżej 7 mg/m^3 . Po etapie sorpcji uzyskano stężenia benzenu do poziomu $1,4 \text{ mg/m}^3$, stężenia węglowodorów parafinowo-naftenowych do ok. 5461 mg/m^3 i pozostałych monitorowanych węglowodorów aromatycznych $8\text{--}19 \text{ mg/m}^3$. Ponadto w zbiorniku pozostało ok. 220 g osadu praktycznie niezawierającego węglowodorów (ok. 13% wprowadzonego osadu).

Sposób dekontaminacji według wynalazku zapewnia szybkie obniżenie stężenia benzenu poniżej poziomu 100 mg/m^3 i stężenia węglowodorów parafinowo-naftenowych poniżej 20000 mg/m^3 oraz skuteczniejsze usunięcie osadów resztkowych ze zbiornika (ok. 13% pozostałych osadów resztkowych). Zastosowanie aminy TEA zapewnia skuteczne usunięcie siarkowodoru, a zastosowanie demulgatora pozwala na powtórne wykorzystanie wody w kolejnych cyklach procesu dekontaminacji.

Przykład 8

Dekontaminację realizuje się w zbiorniku i sposobem jak w przykładzie 1, z udziałem 1640 g osadu. Przestrzeń w zbiorniku po wstępnym przemyciu wodą, w temperaturze ok. $28\text{--}30^\circ\text{C}$ przemywa się rozproszonym strumieniem niepolarnego medium dekontaminującego, będącego mieszaniną zawierającą 40% mas. średniej frakcji naftowej o lepkości $1,538 \text{ mm}^2/\text{s}$ w temperaturze 100°C (opisanej w przykładzie 4) i 60% mas. oleju bazowego SAE 10 o lepkości $5,651 \text{ mm}^2/\text{s}$ w temperaturze 100°C (opisanego w przykładzie 6), charakteryzującej się zakresem temperatur wrzenia: 5% destyluje do 206°C , 90% destyluje do 465°C . Niepolarne medium dekontaminujące rozpyla się przez pojedynczą głowicę pracującą w trybie strumienia rozproszonego w ilości 250 ml/cykl. Po każdej porcji niepolarnego medium dekontaminującego wprowadza się silny strumień polarnego medium dekontaminującego przez głowice skośne do momentu wymycia ze zbiornika pozostałości medium niepolarnego, w zależności od cyklu ilość polarnego medium dekontaminującego wynosi od 800 ml do 1600 ml. Do wody stosowanej jako polarny czynnik dekontaminujący dodaje się 1000 mg/dm^3 surfaktantu niejonowego – etoksylowanego/propoksylowanego 2-etylo-1-heksanolu o nazwie handlowej ECOSURF LFE-635. Cykliczne przemywanie przestrzeni zbiornika prowadzi się do obniżenia stężenia benzenu poniżej 100 mg/m^3 . Zrealizowano 5 cykli procesu, podczas których fazę denną wymieszaną z wprowadzanym medium odbiera się przez spust dolny zbiornika z szybkością odpowiadającą ilości wprowadzanego medium dekontaminującego.

W pierwszym i drugim cyklu procesu dekontaminacji uzyskano zemulgowaną mieszaninę polarnego medium dekontaminującego jakim jest woda z niepolarnym medium dekontaminującym oraz pozostałościami ropy i osadu z dna zbiornika. Do mieszaniny dodaje się demulgator z grupy modyfikowanych polidimetylosiloksanów w ilości 200 mg/dm^3 , w efekcie po 30 minutach uzyskuje się rozdział emulsji na układ dwufazowy zawierający po pierwszym cyklu 35% (vol.) fazy wodnej o małym zmętnieniu

(transmitancja 65-70%) i 60% (vol.) fazy węglowodorowej. Wodę oddzielono i zastosowano w kolejnych cyklach dekontaminacji, co pozwoliło na ograniczenie ilości wody w procesie dekontaminacji.

W czwartym i piątym cyklu procesu dekontaminacji uzyskano układ dwufazowy zawierający ok. 65% (vol.) fazy wodnej o umiarkowanym zmętnieniu (transmitancja 45–50%) i 35% (vol.) fazy węglowodorowej. Wodę oddziela się i dodaje do niej klaryfikator, będący estrem izopropylowym kwasu polimetakrylowego o nazwie handlowej Romax 6030, w ilości 50 mg/dm³. Uzyskuje się fazę wodną o transmitancji powyżej 80%), którą stosuje się w kolejnych cyklach dekontaminacji, co pozwoliło na ograniczenie zużycia wody w procesie.

W efekcie realizacji sposobu, po 5 cyklach dekontaminacji realizowanej poprzez przemywanie uzyskano obniżenie stężenia benzenu do poziomu 75 mg/m³, stężenia węglowodorów parafinowo-naftenowych do ok. 17533 mg/m³ i pozostałych monitorowanych węglowodorów aromatycznych 47–89 mg/m³. Po etapie sorpcji uzyskano stężenia benzenu do poziomu 1,4 mg/m³, stężenia węglowodorów parafinowo-naftenowych do ok. 4998 mg/m³ i pozostałych monitorowanych węglowodorów aromatycznych 7–15 mg/m³. Ponadto w zbiorniku pozostało ok. 240 g osadu praktycznie niezawierającego węglowodorów (ok. 13% wprowadzonego osadu).

Sposób dekontaminacji według wynalazku zapewnia szybkie obniżenie stężenia benzenu poniżej poziomu 100 mg/m³ i stężenia węglowodorów parafinowo-naftenowych poniżej 20000 mg/m³ oraz skuteczniejsze usunięcie osadów resztkowych ze zbiornika (ok. 15% pozostałych osadów resztkowych). Zastosowanie aminy TEA zapewnia skuteczne usunięcie siarkowodoru, a zastosowanie demulgatora pozwala na powtórne wykorzystanie wody w kolejnych cyklach procesu dekontaminacji.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wspomaganie czynnikami chemicznymi dekontaminacji zbiorników ropy naftowej, realizowany w finalnym etapie czyszczenia zbiornika, po zakończeniu recyrkulacji, **znamienny tym**, że objętość zbiornika przemywa się niepolarnym medium dekontaminującym, pochodzącym z przerobu ropy naftowej i/lub z regeneracji olejów odpadowych i/lub świeżego oleju bazowego w postaci średniej frakcji naftowej o lepkości kinematycznej 0,8–14 mm²/s w temperaturze 100°C, charakteryzującej się zakresem temperatury wrzenia, nie więcej niż 5% destyluje do 200°C i nie mniej niż 90% destyluje do 540°C, naprzemiennie fazę gazową i osad denny przemywa się wodą, w roli polarnego medium dekontaminującego, przy czym co najmniej jedno medium dekontaminujące zawiera od 10 ppm do 5000 ppm, co najmniej jednego związku powierzchniowo czynnego, wybranego z grupy obejmującej: surfaktanty anionowe – alkiloeterosiarczany, sól sodową sulfobursztynianu dietyloheksylu, sól sodową sulfonianu kwasu laurylowego, surfaktanty niejonowe – etoksylogowany/propoksylogowany 2-etylo-1-heksanol, o HLB od 9.5 do 10.5, etoksylogowane diole, alkoksypolietylenoksy-etanol, eter trietylononylowy glikolu polietylenowego, polioksyetylen dinonylofenylowy, liniowy kopolimer blokowy tlenku etylenu i tlenku propylenu, będący pochodną glikolu propylenowego, ponadto stosuje się w pojedynczym cyklu przemywania od 1% m/m do 50% m/m medium niepolarnego w stosunku do oszacowanej ilości osadu w zbiorniku przed rozpoczęciem procesu dekontaminacji oraz od 1 do 20 razy więcej medium polarnego w pojedynczym cyklu przemywania, w stosunku do objętości medium niepolarnego.
2. Sposób, według zastrz. 1, **znamienny tym**, że przemywanie fazy gazowej i osadu dennego prowadzi się w temperaturze od 25 do 65°C w zbiorniku czyszczonym, a po każdym cyklu przemywania polarnym lub niepolarnym medium dekontaminującym, z dodatkiem środków powierzchniowo czynnych, odprowadza się poza zbiornik skondensowaną mieszaninę mediów czyszczących, zawierającą zaadsorbowane zanieczyszczenia węglowodorowe i inne oraz resztkowy osad.
3. Sposób, według zastrz. 1, **znamienny tym**, że przemywanie określonymi porcjami mediów dekontaminujących, powtarza się sekwencyjnie, aż do uzyskania w zbiorniku zamierzonego obniżenia poziomu stężenia lekkich węglowodorów, takich jak benzen, toluen, ksyleny węglowodory C5+ i siarkowodoru.
4. Sposób, według zastrz. 1, **znamienny tym**, że po usunięciu zanieczyszczeń niepolarnym i polarnym medium dekontaminującym, z dodatkiem związku powierzchniowo czynnego, fazę gazową poddaje się adsorpcji na złożu sorbentu stałego, polegającej na cyrkulacji fazy gazowej,

w temperaturze od 25 do 65°C ze zbiornika przez kolumnę sorpcyjną wypełnioną złożem węgla aktywnego.

5. Sposób, według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w końcowym cyklu dekontaminacji, wprowadza się wodny roztwór etanoloamin, obniżających stężenie siarkowodoru do wartości poniżej 7 mg/m³, takich jak dietanoloaminy (DEA) i/lub trietanoloaminy (TEA) i/lub N-metylodietanoloaminy (MDEA), o stężeniu od 0,05% od 2% m/m.
6. Sposób, według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w przypadku powstania emulsji w skondensowanej mieszaninie wodno-olejowej, zawierającej zaadsorbowane zanieczyszczenia węglowodorowe i inne szkodliwe substancje wraz z resztką osadu, rozdziela się emulsję ropy naftowej na fazę ropy naftowej i fazę wodną przy użyciu od 5 do 2000 ppm deemulgatora, będącego związkami powierzchniowo czynnymi o strukturze niejonowych polimerów wysokocząsteczkowych, oksyalkilowanych żywic fenolowych, alkoksylogowanych polioli, pochodnych poliimin, kopolimerów blokowych tlenku etylenu i tlenku propylenu, modyfikowanych polidimetylosiloksanów, kwasu aminotrimetylenofosfonowego.
7. Sposób, według zastrz. 6, **znamienny tym**, że w przypadku pojawienia się w fazie wodnej zdyspergowanych śladów fazy organicznej po separacji faz skondensowanej mieszaniny wodno-olejowej, wprowadza się do fazy wodnej od 0,4 do 1000 ppm, co najmniej jednego klaryfikatora, będącego związkami powierzchniowo czynnymi o strukturze kopolimerów blokowych tlenku etylenu i tlenku propylenu amidów poliakrylowych, estrów izopropylowych kwasu polimetakrylowego.
8. Sposób, według zastrz. 1, **znamienny tym**, że wodę wydzieloną ze skondensowanej mieszaniny wodno-olejowej w pojedynczym cyklu dekontaminacji, przy zastosowaniu demulgatorów i/lub klaryfikatorów zawraca się do przemywania jako polarne medium dekontaminujące.