

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 245418 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **442003**

(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:

B01D 53/14 (2006.01)

B01D 53/52 (2006.01)

B01D 53/72 (2006.01)

B01D 53/78 (2006.01)

B08B 9/08 (2006.01)

C23G 5/024 (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

JANUSZ ROGULA, 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 dekontaminacji fazy gazowej w zbiornikach ropy naftowej

PL 245418 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób dekontaminacji strefy gazowej w zbiornikach ropy naftowej, stanowiący uzupełnienie czyszczenia, zwłaszcza wielogabarytowych zbiorników magazynowych systemem automatycznego oczyszczania.

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.

W rozwiązaniu znanym z patentu europejskiego EP 224021 OB, usuwanie i redukcja cuchnących substancji ze zbiorników bitumitu i ciężkich olejów realizowane jest przez czynniki aktywne, wprowadzane do fazy gazowej 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.

Wynalazek znany ze zgłoszenia patentowego w trybie PCT nr WO03030950, dotyczy sposobu sterylizacji i/lub odkażania pojemnika przy użyciu pary, takiej jak nadtlenuk wodoru. W rozwiązaniu tym opary sterylizujące są wypuszczane przez dyszę, umieszczoną w otworze pojemnika, a pojemnik jest usuwany przy użyciu ogrzanego sterylnego powietrza. W urządzeniu znanym z patentu europejskiego EP 2534426B skrócenie czasu „płukania na czysto” uzyskano przez przemieszczanie przez katalizator powietrza ze środkiem dekontaminującym, za pomocą wentylatora.

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 rozpuszczalniki, stosowany w przemyśle petrochemicznym, polega na tym, że gaz lub opary przepuszcza się przez układ chłodzący o temperaturze niższej od temperatury kondensacji usuwanych substancji, a po skropleniu usuwa się zestalone szkodliwe substancje. W patencie NL2007010 C opisano sposób i urządzenie do usuwania substancji niebezpiecznych ze zbiornika. W tym rozwiązaniu opary są odprowadzane do urządzenia zbierającego, w którym są schładzane do temperatury 5°C poniżej temperatury początkowej i powyżej temp. 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 zawracane do zbiornika. Taki cykl powtarza się, a recykling kontynuuje się do osiągnięcia akceptowalnego lub pożądanego poziomu resztkowego materiału niebezpiecznego w zbiorniku. Opisany w zgłoszeniu patentowym WO16100229 A1 sposób usuwania z gazów emitowanych ze zbiornika magazynowego lub instalacji produkcyjnej, lotnych związków organicznych (LZO), 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 siarkowodór i merkaptan w komorze oczyszczania skrubera gazu, a następnie odbieranie produktu gazowego, zasadniczo wolnego od LZO i związków siarki z komory obróbki skrubera.

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, wtryskiwany do zanieczyszczonego sprzętu wraz z gazem nośnym w postaci oparów, zawiera jeden lub więcej rozpuszczalników organicznych.

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 bardzo różnorodny, zasadniczo zawierają one węglowodory lotne (VOC), zwłaszcza szkodliwe dla zdrowia i środowiska benzen, węglowodory ciężkie oraz siarkowodór i składniki nieorganiczne, takie jak piasek, rdza i glina. Szczególnie niebezpieczny jest siarczek żelaza, który może być źródłem samozapłonu. Osady bywają również skażone promieniotwórczo przez 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 czyści się systemem automatycznego czyszczenia (ATC – *Automated Tank Cleaning*), obejmującym etapy upłynniania osadów, wymywania osadów wodą, wentylacji oraz finalnego doczyszczania. Najnowsza technologia automatycznego czyszczenia

zbiorników, składa się z kilku etapów, obejmujących 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. finalnego doczyszczenia w celu usunięcia fazy ropno-osadowej z dna zbiornika. Technologia ATC pozwala wprawdzie na oczyszczenie zbiornika z osadu i odzysk dennych węglowodorów, ale nie daje możliwości dekontaminacji zbiorników magazynowych, bez wypuszczenia zgromadzonych w nim gazów na zewnątrz. Zawartość oparów związków szkodliwych dla środowiska można obniżyć spalając gazy emitowane do atmosfery zewnętrznej, ale to znacznie podnosi koszty oczyszczania zbiorników, w których znajdowały się niebezpieczne substancje chemiczne. Podczas czyszczenia zbiorników i innych instalacji rafineryjnych, przed otwarciem zbiorników i wprowadzeniem obsługi do wnętrza zbiornika, należy sprawdzić czy ilość każdego z zanieczyszczeń, mieści się w dopuszczalnych zakresach określonych przez obowiązujące przepisy, aby wykluczyć działanie szkodliwych oparów na obsługę. Najczęściej po zakończeniu recyrkulacji wody myjącej i separacji fazy węglowodorowej, poprzez wentylację zastępuje się fazę gazową w zbiorniku atmosferą bezpieczną dla obsługi. Nie przechodzi się do finalnego etapu oczyszczania zbiornika przez ludzi, zanim nie usunie się z niego wszystkich niebezpiecznych związków, aby ekipa pracująca uzyskała bezpieczne warunki do pracy wewnątrz oczyszczanego obiektu. Stosowana dotychczas intensywne wentylacja czyszczonego zbiornika, w której włazy 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, celem wynalazku jest rozwiązanie problemu bezemisijnego usuwania z wnętrza zbiornika, substancji niebezpiecznych dla zdrowia obsługi, takich jak benzen, toluen, ksyleny, węglowodory C5+ oraz siarkowodor w etapie końcowym czyszczenia zbiorników, z ograniczeniem, a nawet pominięciem wentylacji.

Istota sposobu dekontaminacji fazy gazowej w zbiornikach ropy naftowej, według wynalazku polega na tym, że naprzemiennie niepolarnym i polarnym czynnikiem dekontaminującym przemywa się całą objętość zbiornika, w finalnym etapie procesu czyszczenia zbiornika, po zakończeniu recyrkulacji czynnika myjącego oraz separacji fazy węglowodorowej. Przy czym w pierwszym stadium przemywa się fazę gazową w zbiorniku, silnie rozproszonym strumieniem niepolarnego medium dekontaminującego, mającego postać średniej frakcji naftowej, a następnie wymywa się substancje szkodliwe, wraz z resztkowym osadem dennym i pozostałościami niepolarnego medium dekontaminującego, silnym strumieniem wody, w roli polarnego medium dekontaminującego. Ponadto pochodząca z przerobu ropy naftowej i/lub świeżego oleju bazowego i/lub regeneracji oleju odpadowego, średnia frakcja naftowa ma lepkość kinematyczną 0,8–14 mm²/s w temperaturze 100°C i cechuje się następującymi temperaturami wrzenia, nie więcej niż 5% destyluje do 200°C oraz nie mniej niż 90% destyluje do 540°C. Proces przemywania 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 stosowanego w pojedynczym cyklu przemywania. Po każdym cyklu przemywania polarnym lub niepolarnym medium dekontaminującym, odprowadza się poza zbiornik skondensowaną mieszaninę mediów czyszczących, zawierającą zaadsorbowane zanieczyszczenia węglowodorowe i inne substancje oraz pozostały w zbiorniku osad. Przemywanie określonymi porcjami mediów dekontaminujących, o temperaturze od 30 do 65°C powtarza się sekwencyjnie, aż do uzyskania w zbiorniku zmierzonego obniżenia poziomu stężenia lekkich węglowodorów, takich jak benzen, toluen, ksyleny węglowodory C5+ i siarkowodoru.

Korzystnie wodę uzyskaną z rozdziału fazy wodnej od fazy organicznej ze skondensowanej mieszaniny mediów, zawierających zaadsorbowane zanieczyszczenia węglowodorowe i inne substancje, w pojedynczym cyklu dekontaminacji, powtórnie wykorzystuje się do przemywania.

Korzystnie po usunięciu zanieczyszczeń niepolarnym i polarnym medium dekontaminującym, w kolejnym stadium fazę gazową poddaje się adsorpcji na złożu sorbenta 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.

Po eliminacji zanieczyszczeń sposobem według wynalazku, pracownicy fizycznie usuwający resztki zanieczyszczeń, mają zapewnione bezpieczne warunki pracy we wnętrzu zbiornika, bez dodatkowej wentylacji zbiornika.

Stosowanie sposobu czyszczenia zbiorników według wynalazku, minimalizuje potencjalną możliwość skażenia atmosfery związkami niebezpiecznymi dla środowiska, takimi jak VOC, w tym BTEX i siarkowodór. Ponadto sposób usuwania związków niepożądanych, gwarantuje uzyskanie obniżenia 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.

Stosowanie sposobu czyszczenia zbiorników, pozwala na bezpieczne wejście pracowników do wnętrza, po ich otwarciu w celu dokonania końcowego czyszczenia zbiorników bez stosowania dodatkowych środków ochrony dróg oddechowych. W wyniku zastosowania przedmiotowego sposobu ilość każdego z zanieczyszczeń mieści się w bezpiecznym, akceptowalnym poziomie, co wyklucza narażenie personelu na działanie szkodliwych substancji, eliminuje ryzyko pożaru oraz zanieczyszczanie środowiska.

Zgodnie z obowiązującymi przepisami najwyższe dopuszczalne stężenia 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.

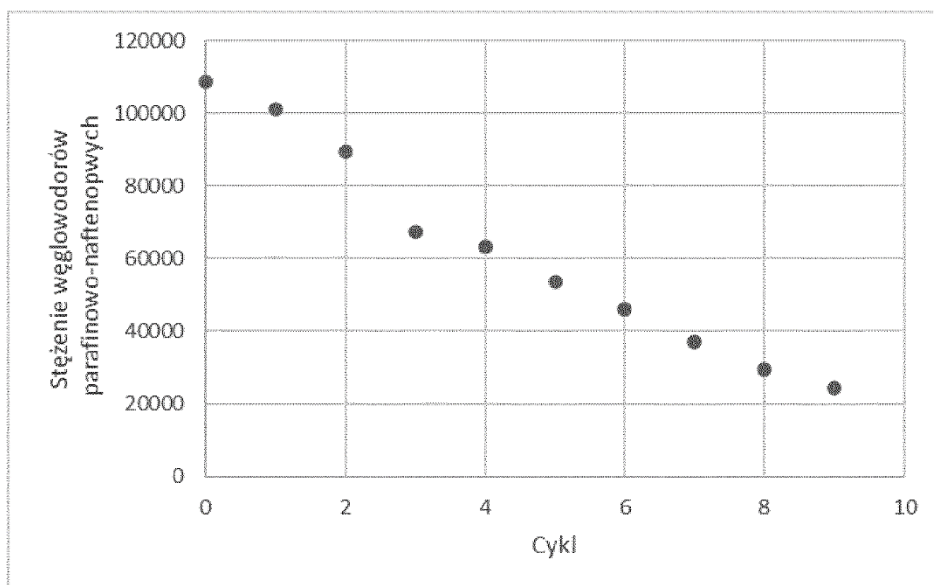
Przedmiot wynalazku został przedstawiony w przykładach wykonania, nieograniczających zakresu jego ochrony.

Przykład 1

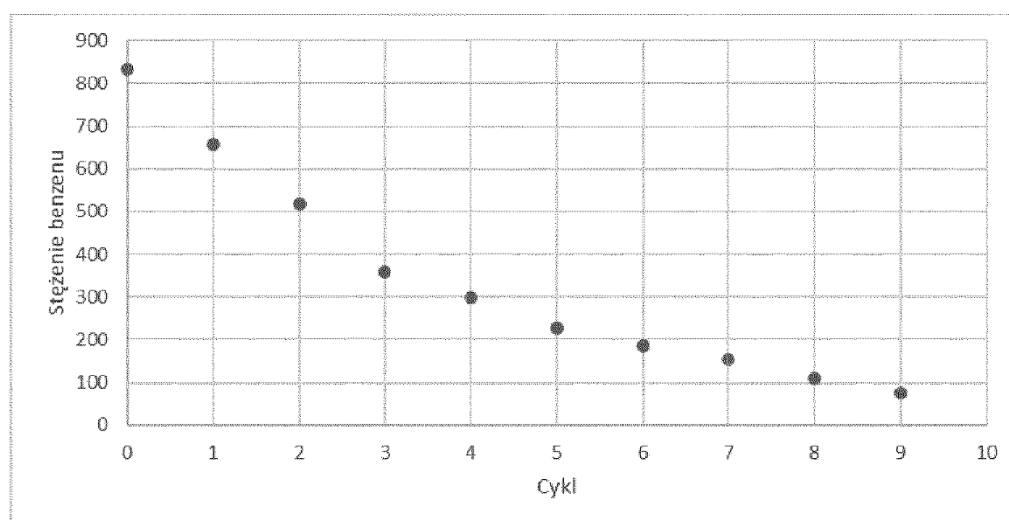
Sposób dekontaminacji prowadzi się w laboratoryjnej instalacji modelowej, symulującej zbiornik magazynowy ropy naftowej. Zbiornik wykonany jest z blachy stalowej pracujący pod ciśnieniem atmosferycznym (max do 1,1 atm) o średnicy 80 cm i wysokości ok. 35 cm, zaopatrzony w króćce na ścianach bocznych w celu umożliwienia wprowadzania badanych osadów 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 1735 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, naprzemiennie ze wmywaniem strumieniem rozpylonej wody w roli polarnego medium dekontaminującego. Niepolarnie medium dekontaminujące wprowadza się do wnętrza zbiornika przez pojedynczą głowicę pracującą w trybie strumienia rozproszonego w ilości 300 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 wahała się od 1000 ml do 1500 ml. Po każdym z 9 cykli, fazę denną wymieszaną z medium odbiera się przez spust dolny zbiornika, w którym po dekontaminacji, pozostało ok. 360 g osadu (ok. 21% wprowadzonego osadu).

Tabela 1 przedstawia skład fazy gazowej w zbiorniku, analizowany po każdym cyklu.

Składnik		Cykl									
		0	1	2	3	4	5	6*	7	8	9
węglowodory											
parafinowo-naftenowe	mg/m ³	108748	101235	89250	67228	63345	53476	46088	37017	29582	24200
benzen	mg/m ³	832	656	518	358	297	228	186	155	110	75
toluen	mg/m ³	1112	845	674	359	381	269	255	209	113	76
etylobenzen	mg/m ³	199	134	112	63	66	47	48	42	35	29
ksyleny	mg/m ³	386	281	232	179	151	122	114	96	64	40



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



Wykres 2. Zmiany stężenia benzenu w fazie gazowej w kolejnych cyklach

W wyniku naprzemiennego wmywania fazy gazowej niepolarnym medium dekontaminującym i wodą jako polarnym medium dekontaminującym uzyskuje się ośmiokrotny spadek stężenia węglowodorów parafinowo-naftenowych do poziomu 24 200 mg/m³ oraz ponad dziesięciokrotny spadek stężenia benzenu do poziomu poniżej 100 mg/m³. Finalne stężenie pozostałych monitorowanych węglowodorów po próbie osiąga poziom 30–80 mg/m³.

Dla porównania wykonano test z użyciem tylko polarnego medium dekontaminującego.

W tym celu, w opisanym wyżej zbiorniku, umieszcza się 1470 g osadu, w temperaturze ok. 40°C (38,5–41,5°C), który zrasza się strumieniem wody, wprowadzanej przez głowice skośne, pracujące w trybie strumienia rozproszonego w ilości 700 ml/cykl. Zrealizowano 9 cykli. Podczas prowadzenia testu fazę denną wymieszaną z wprowadzonym medium odbierano przez spust dolny zbiornika z szybkością odpowiadającą ilości wprowadzanego medium dekontaminującego. Po zakończeniu wmywania w zbiorniku pozostało ok. 450 g osadu (ok. 31% wprowadzonego osadu). Po każdym cyklu analizowano skład fazy gazowej obecnej w zbiorniku. Stwierdzono niską skuteczność zastosowania wody jako samodzielnego polarnego medium dekontaminującego. Ustalono, że w wyniku przeprowadzenia

9 cykli przemywania obserwuje się około trzykrotny spadek stężenia węglowodorów parafinowo-naftenowych do poziomu ok. 60 000 mg/m³ i benzenu do poziomu 1800 mg/m³. Finalne stężenie pozostałych monitorowanych węglowodorów (toluen etylobenzen ksyleny) po próbie osiąga poziom 280–1200 mg/m³.

Dla porównania wykonano również test z użyciem jedynie niepolarnego medium dekontaminującego.

W opisanym wyżej zbiorniku umieszczono 1420 g osadu. Fazę gazową w temperaturze 38,5–41,5°C zrasza się 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. Medium wprowadza się przez pojedynczą głowicę pracującą w trybie strumienia rozproszonego w ilości 700 ml/cykl. Zrealizowano 9 cykli. Fazę denną wymieszaną z wprowadzonym medium odbiera się przez spust dolny zbiornika. Po zakończeniu wymywania w zbiorniku pozostało 350 g osadu (25% wprowadzonego osadu). Po każdym cyklu analizowano skład fazy gazowej obecnej w zbiorniku.

Z testu wynika niska skuteczność zastosowania średniej frakcji naftowej jako samodzielnego niepolarnego medium dekontaminującego. Stwierdzono około ośmiokrotny spadek stężenia węglowodorów parafinowo-naftenowych do poziomu 28 800 mg/m³ i około siedmiokrotny spadek stężenia benzenu do poziomu ok. 1000 mg/m³. Finalne stężenie pozostałych monitorowanych węglowodorów aromatycznych (toluen etylobenzen ksyleny) po próbie osiąga poziom 220–300 mg/m³.

Przykład 2

Dekontaminację prowadzi się jak w przykładzie 1 z udziałem 1785 g osadu, umieszczonego w zbiorniku opisanym w przykładzie 1. Przestrzeń w zbiorniku wstępnie przemywa się silnym strumieniem wody, a następnie prowadzi dekontaminację w temperaturze 48,5–51,5°C z użyciem rozpylanego w przestrzeni zbiornika, niepolarnego medium dekontaminującego, w postaci średniej frakcji naftowej o lepkości 1,538 mm²/s w temperaturze 100°C, charakteryzującej się zakresem temperatur wrzenia: 5% destyluje do 203°C, 90% destyluje do 322°C pochodzącej z przerobu ropy naftowej, naprzemiennie z wymywaniem strumieniem wody jako polarnego medium dekontaminującego. Niepolarne medium dekontaminujące wprowadza się przez głowicę pracującą w trybie strumienia rozproszonego w ilości 350 ml/cykl. Po każdej porcji niepolarnego medium dekontaminującego wprowadza się rozproszony 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 800 ml do 1600 ml. Zrealizowano 9 cykli procesu. Podczas procesu fazę denną wymieszaną z wprowadzonym medium odbiera się przez spust dolny zbiornika z szybkością odpowiadającą ilości wprowadzanego medium dekontaminującego.

Po zakończeniu wymywania w zbiorniku pozostało 420 g osadu (24% wprowadzonego osadu). Po każdym cyklu analizowano skład fazy gazowej obecnej w zbiorniku.

W wyniku realizacji sposobu otrzymano ośmiokrotny spadek stężenia węglowodorów parafinowo-naftenowych do poziomu 19 877 mg/m³ i około dziesięciokrotny spadek stężenia benzenu do poziomu 98 mg/m³. Finalne stężenie pozostałych monitorowanych węglowodorów aromatycznych po dekontaminacji osiąga poziom 45–135 mg/m³.

Przykład 3

Dekontaminację prowadzi się sposobem jak w przykładzie 1, z tą różnicą, że do zbiornika wprowadza się 1490 g osadu wzbogaconego siarkowodorem, dekontaminację w temperaturze 43,5–46,5°C prowadzi się z użyciem rozpylanego w strefie gazowej, niepolarnego medium dekontaminującego, w postaci naftowej oleju bazowego rerafinowanego o lepkości 4,253 mm²/s w temperaturze 100°C, charakteryzującej się zakresem temperatur wrzenia: 5% destyluje do 309°C, 90% destyluje do 528°C, pochodzącej z regeneracji olejów odpadowych (olej N-100), naprzemiennie z wymywaniem strumieniem wody jako polarnego medium dekontaminującego. Niepolarne medium dekontaminujące rozpyła się przez pojedynczą głowicę pracującą w trybie strumienia rozproszonego w ilości 300 ml/cykl. Po każdej porcji niepolarnego medium dekontaminującego, wprowadza się przez głowice skośne do zbiornika, strumień polarnego medium dekontaminującego do momentu wymycia ze zbiornika pozostałości medium niepolarnego. Zrealizowano 6 cykli procesu, w których ilość polarnego medium dekontaminującego wahała się od 1000 ml do 2500 ml, w zależności od cyklu. Cykliczne przemywanie przestrzeni zbiornika prowadzone jest do obniżenia stężenia benzenu poniżej 100 mg/m³. Podczas wymywania mediami dekontaminującymi, fazę denną wymieszaną z wprowadzonym medium odbiera się przez spust dolny zbiornika z szybkością odpowiadającą ilości wprowadzanego medium.

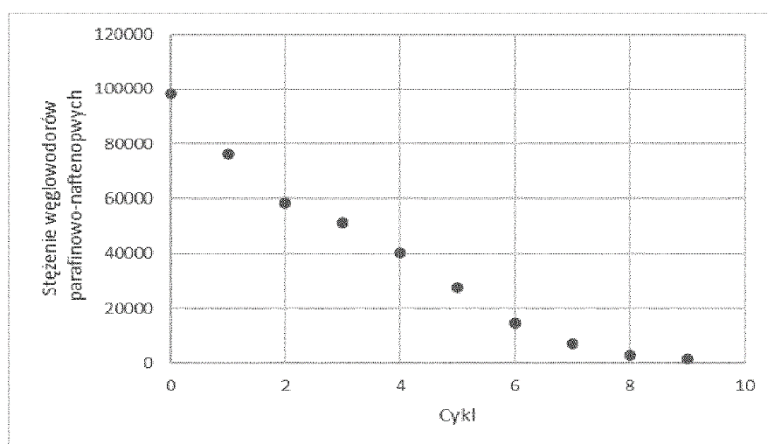
Po zakończeniu ostatniego cyklu w kolejnym stadium prowadzi się adsorpcję na złożu węgla aktywnego, polegającą na cyrkulacji fazy gazowej ze zbiornika przez kolumnę sorpcyjną wypełnioną złożem węgla aktywnego, umiejscowioną na zewnątrz zbiornika. Oczyszczaną fazę gazową przetłacza się ze zbiornika, pompą KNF Laboport (prędkość przepływu 10 dm³/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, tj. benzen – poniżej 1,6 mg/m³, pentany – poniżej 3000 mg/m³, toluen – poniżej 100 mg/m³, ksyleny – poniżej 100 mg/m³) i siarkowodoru (poniżej 7 mg/m³), pozwalającego wejściu pracowników do środka zbiornika i fizycznego usunięcia resztek zanieczyszczeń, bez konieczności dodatkowej, intensywnej wentylacji zbiornika.

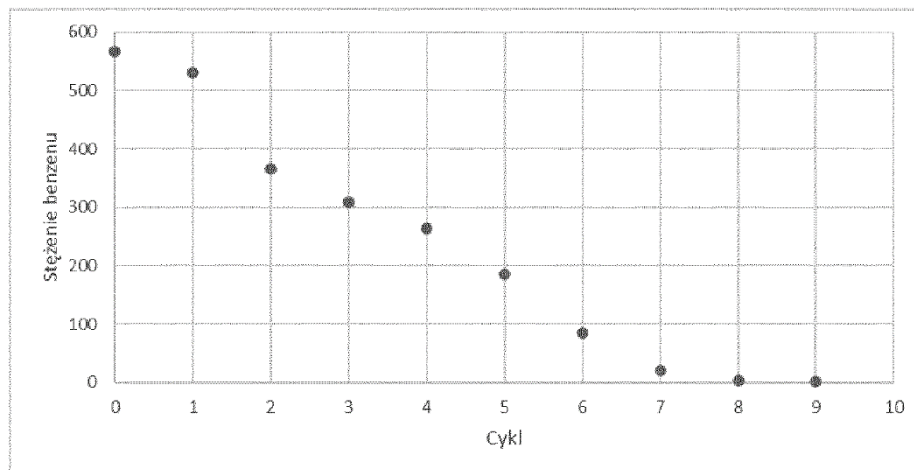
Węgiel aktywny, przed wprowadzeniem do adsorbenta, kondycjonuje się przez 2 godziny w temp. 130°C. Skład fazy gazowej obecnej w zbiorniku analizowano po 1, 2 i 3 godzinach pracy pompy.

Tabela 2
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	98255	76229	58577	51134	40310	27495	14388	6850	2773	1548
benzen	mg/m ³	566	531	366	309	263	185	84	20	3,8	1,4
toluen	mg/m ³	1411	1312	676	445	376	277	123	25	15	9
etylobenzen	mg/m ³	249	184	113	81	61	54	29	14	9	6
ksyleny	mg/m ³	499	370	275	205	150	105	42	24	16	9
siarkowódór	mg/m ³	264	-	-	-	-	-	58	-	-	<i>nie stwierdzono obecności</i>



Wykres 3 Zmiany stężenia węglowodorów parafinowo-naftenowych w fazie gazowej



Wykres 4 Zmiany stężenia benzenu w fazie gazowej w kolejnych cyklach

W efekcie po szóstym cyklu przemywania, osiągnięto poziom stężenia węglowodorów parafinowo-naftenowych $15\ 000\ \text{mg/m}^3$ i benzenu $-80\ \text{mg/m}^3$. Równocześnie stwierdzono spadek stężenia siarkowodoru z $264\ \text{mg/m}^3$ do $56\ \text{mg/m}^3$. Natomiast po zakończeniu procesu adsorpcji stężenie węglowodorów parafinowo-naftenowych obniżono do poziomu $1500\ \text{mg/m}^3$, stężenie benzenu do poziomu poniżej $1,5\ \text{mg/m}^3$, stężenie siarkowodoru poniżej granicy oznaczalności, a stężenie pozostałych węglowodorów aromatycznych wynosi $6-9\ \text{mg/m}^3$.

Przykład 4

Dekontaminację prowadzi się sposobem jak w przykładzie 3, z tą różnicą, że do zbiornika wprowadza się $1530\ \text{g}$ osadu wzbogaconego siarkowodorem. Dekontaminację w temperaturze $53,5-57,0^\circ\text{C}$ prowadzi się z użyciem rozpylanego w strefie gazowej, niepolarnego medium dekontaminującego, w postaci oleju bazowego SAE 10 o lepkości $5,651\ \text{mm}^2/\text{s}$ w temperaturze 100°C , charakteryzującej się zakresem temperatur wrzenia: 5% destyluje do 335°C , 90% destyluje do 471°C pochodzącego z przeróbki ropy naftowej, naprzemiennie ze zraszaniem wodą jako polarnym medium dekontaminującym. Niepolarnie medium dekontaminujące rozpyła się przez pojedynczą głowicę pracującą w trybie strumienia rozproszonego w ilości $250\ \text{ml/cykl}$. Po każdej porcji niepolarnego medium dekontaminującego, wprowadza się przez głowice skośne do zbiornika, strumień polarnego medium dekontaminującego do momentu wymycia ze zbiornika pozostałości medium niepolarnego. Zrealizowano 6 cykli procesu, w których ilość polarnego medium dekontaminującego wahała się od $700\ \text{ml}$ do $1400\ \text{ml}$. Podczas wymywania mediami dekontaminującymi, fazę denną wymieszaną z wprowadzonym medium odbiera się przez spust dolny zbiornika z szybkością odpowiadającą ilości wprowadzanego medium.

Cykliczne przemywanie przestrzeni zbiornika prowadzone jest do obniżenia stężenia benzenu poniżej $100\ \text{mg/m}^3$. Po zakończeniu ostatniego, szóstego cyklu w kolejnym stadium prowadzi się adsorpcję na złożu węgla aktywnego jak w przykładzie 3. 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 $20\ \text{g}$ złoża węgla aktywnego i zawraca do zbiornika. Skład fazy gazowej obecnej w zbiorniku analizowano po 1, 2 i 3 godzinach cyrkulacji gazu ze zbiornika przez kolumnę sorpcyjną.

W efekcie po szóstym cyklu przemywania, obniżono poziom stężenia węglowodorów parafinowo-naftenowych do $21\ 000\ \text{mg/m}^3$ i benzenu do $105\ \text{mg/m}^3$ oraz spadek stężenia siarkowodoru z $234\ \text{mg/m}^3$ do $45\ \text{mg/m}^3$. Natomiast po zakończeniu procesu adsorpcji stężenie węglowodorów parafinowo-naftenowych obniżono do poziomu $1500\ \text{mg/m}^3$, stężenie benzenu do bezpiecznego poziomu poniżej $1,5\ \text{mg/m}^3$ oraz spadek stężenia siarkowodoru poniżej granicy oznaczalności, stężenie pozostałych węglowodorów aromatycznych wynosi $1,7-6\ \text{mg/m}^3$.

Przykład 5

Dekontaminację prowadzi się sposobem jak w przykładzie 3, z tą różnicą, że do zbiornika wprowadza się $1485\ \text{g}$ osadu wzbogaconego siarkowodorem. Dekontaminację w temperaturze $38,5-41,5^\circ\text{C}$ prowadzi się z użyciem rozpylanego w strefie gazowej, niepolarnego medium dekontaminującego, w postaci oleju bazowego SN 100 o lepkości $4,217\ \text{mm}^2/\text{s}$ w temperaturze 100°C , charakteryzującej się

zakresem temperatur wrzenia: 5% destyluje do 314°C, 90% destyluje do 456°C pochodzącego z przeróbki ropy naftowej, naprzemiennie ze zraszaniem wodą jako polarnym medium dekontaminującym. Niepolarnie 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 przez głowice skośne do zbiornika, rozpylone polarne medium dekontaminujące do momentu wymycia ze zbiornika pozostałości medium niepolarnego. Zrealizowano 8 cykli procesu, w których ilość polarnego medium dekontaminującego wahała się od 700 ml do 1400 ml. Podczas wymywania mediami dekontaminującymi, fazę denną wymieszaną z wprowadzonym medium odbiera się przez spust dolny zbiornika z szybkością odpowiadającą ilości wprowadzanego medium.

Po zakończeniu ostatniego ósmego cyklu w kolejnym stadium prowadzi się adsorpcję na złożu węgla aktywnego jak w przykładzie 3. Oczyszczaną fazę gazową przetłacza się ze zbiornika, pompą KNF Laboport (prędkość przepływu 10 dm³/min), przez kompresor, do kolumny sorpcyjnej, wypełnionej 20 g złoża węgla aktywnego i zawraca do zbiornika. Skład fazy gazowej obecnej w zbiorniku analizowano po 1, 2 i 3 godzinach cyrkulacji gazu ze zbiornika przez kolumnę sorpcyjną. W efekcie po ósmym cyklu przemywania, obniżono stężenie węglowodorów parafinowo-naftenowych do 17 500 mg/m³ i benzenu do 77 mg/m³ oraz spadek stężenia siarkowodoru z 255 mg/m³ do 35 mg/m³. Natomiast po zakończeniu procesu adsorpcji stężenie węglowodorów parafinowo-naftenowych obniżono do 2500 mg/m³, stężenie benzenu poniżej 1,5 mg/m³ oraz spadek stężenia siarkowodoru poniżej granicy oznaczalności, stężenie pozostałych węglowodorów aromatycznych wynosi 3–10 mg/m³.

Przykład 6

Dekontaminację prowadzi się sposobem jak w przykładzie 3, z tą różnicą, że do zbiornika wprowadza się 1610 g osadu. Dekontaminację w temperaturze 28–30°C prowadzi się z użyciem rozpylanego w strefie gazowej, niepolarnego medium dekontaminującego, w postaci frakcji Reg H-5 o lepkości 1,704 mm²/s w temperaturze 100°C, charakteryzującej się zakresem temperatur wrzenia: 5% destyluje do 199°C, 90% destyluje do 411°C pochodzącej z regeneracji olejów odpadowych (ON Reg H-5), naprzemiennie ze zraszaniem wodą jako polarnym medium dekontaminującym. Niepolarnie medium dekontaminujące rozpyla się przez pojedynczą głowicę pracującą w trybie strumienia rozproszonego w ilości 300 ml/cykl. Po każdej porcji niepolarnego medium dekontaminującego, wprowadza się przez głowice skośne do zbiornika, strumień polarnego medium dekontaminującego do momentu wymycia ze zbiornika pozostałości medium niepolarnego. Zrealizowano 8 cykli procesu, w których ilość polarnego medium dekontaminującego wahała się od 700 ml do 1400 ml. Podczas wymywania mediami dekontaminującymi, fazę denną wymieszaną z wprowadzonym medium odbiera się przez spust dolny zbiornika z szybkością odpowiadającą ilości wprowadzanego medium. Po zakończeniu ostatniego cyklu w kolejnym stadium prowadzi się adsorpcję na złożu węgla aktywnego jak w przykładzie 3. Oczyszczaną fazę gazową przetłacza się ze zbiornika, pompą KNF Laboport (prędkość przepływu 10 dm³/min), króćcem ssącym przez kompresor, do kolumny sorpcyjnej, wypełnionej 20 g złoża węgla aktywnego i zawraca do zbiornika. Skład fazy gazowej obecnej w zbiorniku analizowano po 1, 2 i 3 godzinach cyrkulacji gazu ze zbiornika przez kolumnę sorpcyjną.

W efekcie po ósmym cyklu przemywania, obniżono poziom stężenia węglowodorów parafinowo-naftenowych do 16 500 mg/m³ i benzenu do 84 mg/m³. Natomiast po zakończeniu procesu adsorpcji stężenie węglowodorów parafinowo-naftenowych obniżono do poziomu 2750 mg/m³, stężenie benzenu do bezpiecznego poziomu poniżej 1,5 mg/m³, stężenie pozostałych węglowodorów aromatycznych wynosi 4–11 mg/m³.

Przykład 7

Dekontaminację prowadzi się sposobem jak w przykładzie 3, z tą różnicą, że do zbiornika wprowadza się 1594 g osadu. Dekontaminację w temperaturze 35–36,5°C prowadzi się z użyciem rozpylanego w strefie gazowej, niepolarnego medium dekontaminującego, będącego mieszaniną zawierającą 40% mas. średniej frakcji naftowej o lepkości 1,538 mm²/s w temperaturze 100°C (opisanej w przykładzie 2) i 60% mas. oleju bazowego SAE 10 o lepkości 5,651 mm²/s w temperaturze 100°C (opisanego w przykładzie 4), charakteryzującej się zakresem temperatur wrzenia: 5% destyluje do 206°C, 90% destyluje do 465°C, naprzemiennie ze zraszaniem wodą jako polarnym medium dekontaminującym. Niepolarnie 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 przez głowice skośne do zbiornika, strumień polarnego medium dekontaminującego do momentu wymycia ze zbiornika pozostałości medium niepolarnego. Zrealizowano 7 cykli procesu, w których ilość

polarnego medium dekontaminującego wahała się od 600 ml do 1300 ml. Podczas wymywania mediami dekontaminującymi, fazę denną wymieszaną z wprowadzonym medium odbiera się przez spust dolny zbiornika z szybkością odpowiadającą ilości wprowadzanego medium. Po zakończeniu ostatniego cyklu w kolejnym stadium prowadzi się adsorpcję na złożu węgla aktywnego jak w przykładzie 3. Oczyszczoną fazę gazową przetłacza się ze zbiornika, pompą KNF Laboport (prędkość przepływu 10 dm³/min), krótcem ssącym przez kompresor, do kolumny sorpcyjnej, wypełnionej 20 g złoża węgla aktywnego i zwraca do zbiornika. Skład fazy gazowej obecnej w zbiorniku analizowano po 1, 2 i 3 godzinach cyrkulacji gazu ze zbiornika przez kolumnę sorpcyjną.

W efekcie po szóstym cyklu przemywania, obniżono poziom stężenia węglowodorów parafinowo-naftenowych do 16 850 mg/m³ i benzenu do 92 mg/m³. Natomiast po zakończeniu procesu adsorpcji stężenie węglowodorów parafinowo-naftenowych obniżono do poziomu 2430 mg/m³, stężenie benzenu do bezpiecznego poziomu poniżej 1,5 mg/m³, stężenie pozostałych węglowodorów aromatycznych wynosi 5–13 mg/m³.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób dekontaminacji fazy gazowej w zbiornikach ropy naftowej, realizowany w finalnym etapie procesu czyszczenia zbiornika, po zakończeniu recyrkulacji czynnika myjącego oraz separacji fazy węglowodorowej, **znamienny tym**, że całą objętość zbiornika przemywa się naprzemiennie niepolarnym i polarnym czynnikiem dekontaminujących, przy czym w pierwszym stadium przemywa się fazę gazową w zbiorniku, silnie rozproszonym strumieniem niepolarnego medium dekontaminującego, mającego postać średniej frakcji naftowej, a następnie wymywa się substancje szkodliwe, wraz z resztkowym osadem dennym i pozostałościami niepolarnego medium dekontaminującego, silnym strumieniem wody, w roli polarnego medium dekontaminującego, ponadto pochodząca z przerobu ropy naftowej i/lub świeżego oleju bazowego i/lub regeneracji oleju odpadowego, średnia frakcja naftowa ma lepkość kinematyczną 0,8–14 mm²/s w temperaturze 100°C i cechuje się następującymi temperaturami wrzenia, nie więcej niż 5% destyluje do 200°C oraz nie mniej niż 90% destyluje do 540°C, przemywanie określonymi porcjami mediów dekontaminujących, o temperaturze od 30 do 65°C powtarza się sekwencyjnie, aż do uzyskania w zbiorniku zamierzonego obniżenia poziomu stężenia lekkich węglowodorów, takich jak benzen, toluen, ksyleny węglowodory C5+ i siarkowodoru.
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, stosując 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 wprowadzonego w pojedynczym cyklu.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że po każdym cyklu przemywania polarnym lub niepolarnym medium dekontaminującym, odprowadza się poza zbiornik skondensowaną mieszaninę mediów czyszczących, zawierającą zaadsorbowane zanieczyszczenia węglowodorowe i inne substancje oraz pozostały w zbiorniku osad.
4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że wodę uzyskaną z rozdziału fazy wodnej od fazy organicznej ze skondensowanej mieszaniny mediów, zawierającą zaadsorbowane zanieczyszczenia węglowodorowe i inne substancje, powtórnie wykorzystuje się do przemywania.
5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że po usunięciu zanieczyszczeń niepolarnym i polarnym medium dekontaminującym, fazę gazową poddaje się adsorpcji na złożu sorbenta stałego, poprzez cyrkulację fazy gazowej, w temperaturze od 25 do 65°C ze zbiornika przez kolumnę sorpcyjną wypełnioną złożem węgla aktywnego, umiejscowioną korzystnie na zewnątrz zbiornika.