



Особенности определения массы испарения веществ из растворов при расчете экологического вреда окружающей среде

*В. В. Богач¹, В. Ю. Виноградов¹, Л. И. Хайруллина¹,
О. А. Тучкова¹✉*

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Казань, Россия, e-mail: touchkova-o-a@mail.ru

Поступила в редакцию: 11.02.2024 г.; после доработки: 05.04.2024 г.; принята в печать: 10.04.2024 г.

Аннотация – Вопросы расчетов экологического вреда всегда актуальны в современном мире по нескольким причинам: повышенного внимания к охране окружающей среды со стороны мирового сообщества; развития законодательства и международных стандартов; внедрения новых технологий; общественного внимания. Испарение загрязняющих веществ в окружающую среду является серьезной проблемой, а определение массы испарения позволяет оценивать экологический ущерб и разрабатывать меры по его снижению. Величина ущерба, вызванная загрязнением атмосферного воздуха, рассчитывается исходя из массы вещества, испарившегося с поверхности такого разлива. Однако, модель испарения требует учета ее многокомпонентного состава и изменения ряда параметров с течением времени, но на практике наибольшее количество расчетов выполняется по методикам, где многокомпонентные растворы, в частности нефти и нефтепродукты, рассматриваются упрощенно как квазиоднокомпонентные, а в расчетах используются усредненные значения величин M и P . В данной работе приведены сравнительные результаты расчета общей массы веществ, поступающей в атмосферный воздух при разливе идеального раствора, полученные по результатам компьютерного моделирования с заданным шагом времени испарения и расчетов на основании полученных зависимостей. Показано, что без применения специальных программ можно проводить определение массы испарившихся веществ с учетом изменения состава раствора во времени, а также отдельно находить массы каждого из компонентов раствора, поступающих в атмосферный воздух, что позволяет учитывать соответствующее загрязнение атмосферы и время полного испарения одного из компонентов и перехода раствора в однокомпонентную жидкость.

Ключевые слова: нефть, нефтепродукты, атмосферный воздух, компьютерное моделирование.

Simulation of chemical and ecological processes

Features of determining the mass of evaporation from solutions when calculating environmental damage to the environment

*Vitaly V. Bogach¹, Vasily Yu. Vinogradov¹, Liaisan I. Khairullina¹, and
Oksana A. Tuchkova¹✉*

¹Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia,
e-mail: touchkova-o-a@mail.ru

Received: February 11, 2024; Revised: April 4, 2024; Accepted: April 10, 2024

Abstract – The issues of environmental damage calculations are always relevant in the modern world for several reasons: increased attention to environmental protection from the world community; the development of legislation and international standards; the introduction of new technologies; public attention. The evaporation of pollutants into the environment is a serious problem, and the determination of the mass of evaporation makes it possible to assess environmental damage and develop measures to reduce it. The amount of damage caused by atmospheric air pollution is calculated based on the mass of the substance evaporated from the surface of such a spill. However, the evaporation model requires taking into account its multicomponent composition and changes in a number of parameters over time, but in practice the largest number of calculations are performed using methods where multicomponent solutions, in particular oil and petroleum products, are considered simplistically as quasi-one-component, and the calculations use averaged values of M and R . This paper presents comparative results of calculating the total mass of substances entering the atmospheric air during the bottling of an ideal solution, obtained from computer modeling with a given evaporation time step and calculations based on the obtained dependencies. It is shown that without the use of special programs, it is possible to determine the mass of evaporated substances, taking into account changes in the composition of the solution over time, as well as separately find the masses of each of the components of the solution entering the atmospheric air, which allows taking into account the corresponding atmospheric pollution and the time of complete evaporation of one of the components and the transition of the solution into a single-component liquid.

Keywords: oil, petroleum products, atmospheric air, computer modeling.

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия все более серьезное внимание со стороны мирового сообщества уделяется вопросам исследования экологического вреда от различных видов деятельности человека в таких отраслях как промышленность, транспорт, энергетика и др. Исследования в этой области становятся все более актуальными. Многие государства внедряют строгие нормативы и стандарты в области охраны окружающей среды, что требует точных расчетов экологического вреда для оценки ущерба и разработки мер по его минимизации.

С появлением новых технологий и методов анализа, возникает необходимость в постоянном обновлении подходов к расчету экологического вреда. Предприятия также осознают важность принятия мер по минимизации экологического вреда, что подчеркивает актуальность проведения точных расчетов и оценок.

Вопрос определения экологического вреда окружающей среде в результате возможного разлива нефти и нефтепродуктов является крайне актуальным, поскольку подобные ситуации могут иметь серьезные негативные последствия для окружающей среды, животных, растений и здоровья человека.

Угроза окружающей среде может выражаться в серьезном загрязнении водных и наземных экосистем, что может привести к гибели рыбы, птиц, морских млекопитающих и растительности. Люди, проживающие вблизи мест разлива нефти, могут столкнуться с угрозой для своего здоровья из-за загрязнения воздуха, воды и почвы токсичными веществами, содержащимися в нефти. Разлив нефти также может нанести ущерб рыболовным отраслям, туристическому бизнесу, а также привести к значительным затратам на очистку загрязненных территорий.

Поэтому развитие новых методов и технологий для точного определения экологического вреда от разлива нефти и нефтепродуктов является актуальной задачей для минимизации негативных последствий и эффективного управления кризисными ситуациями. Именно поэтому исследования и актуализация расчетных методов для определения экологического вреда от разлива нефти и нефтепродуктов имеют большое значение для обеспечения безопасности окружающей среды и здоровья людей.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Определение возможного экологического вреда окружающей среде в результате потенциально возможных разливов опасных веществ, например, нефти или нефтепродуктов, является одной из задач, поставленной законодательством перед эксплуатирующими организациями [1–3]. Величина ущерба, вызванная загрязнением атмосферного воздуха, рассчитывается исходя из массы вещества, испарившегося с поверхности такого разлива. Действующие нормативные документы предлагают находить массу испарившегося вещества с поверхности разлива по известной формуле [4–6]:

$$m = w \cdot F \cdot t, \quad (1)$$

где w – интенсивность испарения (масса вещества, испаряющегося с единицы площади поверхности за единицу времени), $\text{кг}/(\text{м}^2\text{с})$;

F – площадь поверхности испарения, м^2 ;

t – продолжительность испарения, с.

Интенсивность испарения, при этом, определяется по формуле:

$$w = 10^{-6} \cdot n \cdot P \cdot M^{0.5}, \quad (2)$$

где n – коэффициент, учитывающий температуру и скорость движения воздуха;

P – давление насыщенных паров рассматриваемого вещества при данных условиях, кПа ;

M – молярная масса рассматриваемого вещества, г/моль .

Как отмечено рядом авторов [7–9], модель испарения для нефти и нефтепродуктов требует учета ее многокомпонентного состава и изменения ряда параметров с течением времени. На практике наибольшее количество расчетов выполняется по методикам [4–6], при этом многокомпонентные растворы, в частности нефть и нефтепродукты, рассматриваются упрощенно как квазиоднокомпонентные, используя в расчетах усредненные значения величин M и P . Согласно закону Рауля: давление насыщенного пара вещества

(P_i) над его раствором пропорционально мольной доле такого вещества в растворе (X_i), причем коэффициент пропорциональности равен давлению насыщенного пара над его чистым компонентом (P_i^0).

$$P_i = P_i^0 \cdot X_i, \quad (3)$$

$$X_i = N_i / \sum N_i, \quad (4)$$

где N_i – количество моль i -го вещества в растворе.

Соответственно, давление паров над раствором можно найти, как сумму давлений паров его компонентов:

$$P = \sum P_i^0 \cdot X_i. \quad (5)$$

Величина M определяется, как среднее значение молярной массы компонентов с учетом их мольной доли в смеси:

$$M = \sum M_i \cdot X_i. \quad (6)$$

Руководствуясь законом Рауля, для многокомпонентных систем выражение (1) может быть преобразовано в (7):

$$m = 10^{-6} \cdot n \cdot F \cdot t \cdot \sum (P_i^0 \cdot X_i \cdot M_i^{0.5}). \quad (7)$$

Следует учитывать, что, с течением времени испарения, мольная доля компонента с относительно высокой летучестью в растворе снижается, что будет приводить, соответственно, к изменению величин P и M во времени. Таким образом, погрешность расчетов будет возрастать с увеличением времени испарения.

Известно, что нормативными требованиями [1, 2] установлено время локализации разливов нефти и нефтепродуктов при разливе на водные объекты – не более 4 часов, на суше – не более 6 часов. Следовательно, расчеты массы нефти (нефтепродуктов), поступающей в атмосферный воздух, по формулам (1) и (2), а также (7) при времени испарения $t=14400...21600$ с могут иметь значительную погрешность.

Рассмотрим двухкомпонентный идеальный раствор нефтепродуктов А и В. На основании закона Рауля можно получить следующие выводы и зависимости интенсивности испарения (рис. 1):

$$w_A = w_A^0 \cdot X_A \text{ и } w_B = w_B^0 \cdot X_B, \quad (8)$$

где w_A^0 и w_B^0 – соответственно интенсивности испарения веществ А и В над чистыми компонентами при $n=1$: $w_A^0 = 10^{-6} \cdot P_A^0 \cdot M_A^{0.5}$ и $w_B^0 = 10^{-6} \cdot P_B^0 \cdot M_B^{0.5}$.

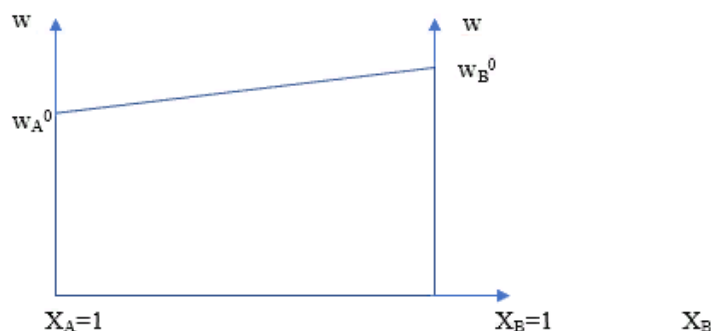


Рис. 1. Изменение интенсивности испарения из раствора А и В от мольной доли компонентов.

Fig. 1. The change in the intensity of evaporation from solution A and B from the molar fraction of the components.

Учитывая, что при испарении мольная доля X компонентов А и В в растворе меняется во времени, расчет полной массы испарения веществ возможен при реализации циклического алгоритма, на каждом шаге которого при изменении времени $t_{i+1}=t_i+\Delta t$ производится перерасчет состава раствора, интенсивностей и массы испарения. На рис. 2 представлена типичная кривая зависимости мольной доли X одного компонента в двухкомпонентном растворе по результатам компьютерного моделирования от времени испарения t .

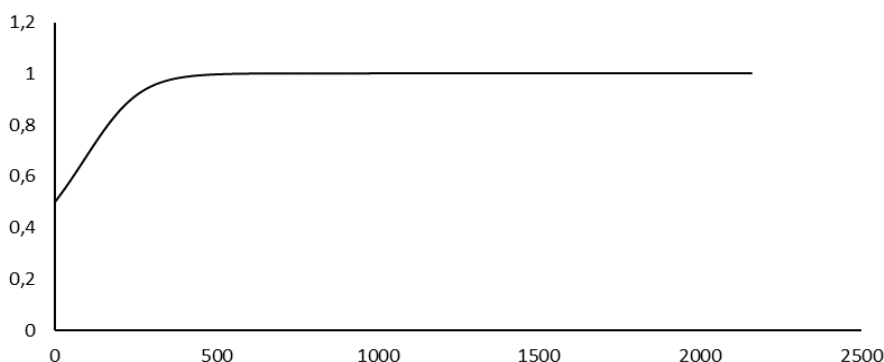


Рис. 2. Пример зависимости мольной доли X одного компонента в двухкомпонентном растворе от времени испарения t по результатам компьютерного моделирования.

Fig. 2. An example of the dependence of the molar fraction X of one component in a two-component solution on the evaporation time t according to the results of computer modeling.

Как видно из рисунка 2, зависимость мольной доли X от t имеет два характерных участка:

- 1 – участок активного изменения;
- 2 – плато.

Примем допущение, что на участке 1 (рис. 3) изменение мольной доли имеет линейную зависимость от времени вида:

$$X(t)=X^0+k \cdot t, \quad (9)$$

где X^0 – мольная доля компонента А или В в исходном растворе при времени испарения $t=0$ с. Учитывая, что изменение мольной доли компонента А в растворе обратно изменению мольной доли компонента В, справедливо соотношение $k_A = -k_B$.

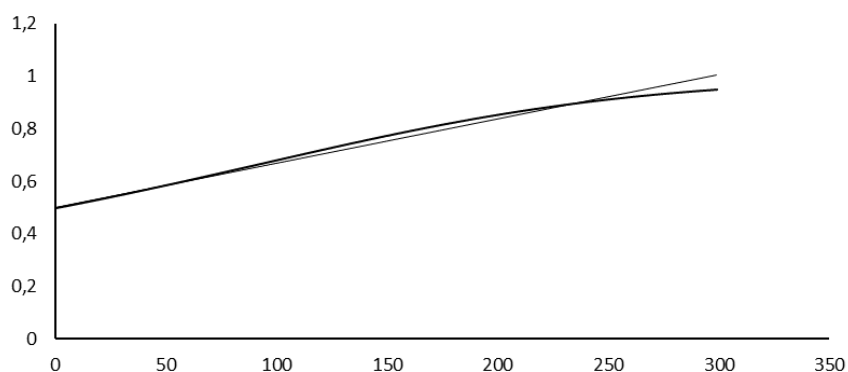


Рис. 3. Пример зависимости мольной доли X компонента от времени испарения t на участке активного испарения и аппроксимирующая кривая.

Fig. 3. An example of the dependence of the molar fraction of the X component on the evaporation time t in the active evaporation area and the approximating curve.

Учитывая, что в двухкомпонентном растворе мольные доли компонентов стремятся к 0 или 1 в зависимости от знака k , продолжительность фазы t_1 можно определить как:

$$t_1 = X^0/|k| \text{ при } k < 0 \text{ и } t_1 = (1-X^0)/k \text{ при } k > 0. \quad (10)$$

Таким образом, время t_1 будет характеризовать продолжительность практически полного испарения одного из компонентов раствора и перехода раствора в однокомпонентную жидкость. Следует отметить, что скорость изменения X зависит не только от свойств компонентов А и В, но и от общей массы рассматриваемого раствора и площади поверхности испарения, т.к. при одних и тех же исходных площади поверхности испарения и состава раствора, значение $|k|$ будет увеличиваться с уменьшением общей массы исходного раствора.

Исходя из предположения о линейной зависимости $X(t)$ на участке 1 нами было получено, что в диапазоне времени испарения от 0 до t_1 величина коэффициента k может быть определена по формуле:

$$k_A = (X_A^0 \cdot X_B^0 \cdot F \cdot n / \sum N_0) [(w_B^0)/(M_B) - (w_A^0)/(M_A)], \quad (11)$$

где $\sum N_0$ – сумма моль компонентов А и В в исходном растворе при времени испарения $t=0$ с.

Соответственно, зависимость массы испарения от времени при $t \leq t_1$ описывается линейными зависимостями:

$$m_A(t) = w_A^0 \cdot X_A^0 \cdot F \cdot n + w_A^0 \cdot F \cdot n \cdot k_A \cdot t, \quad (12)$$

$$m_B(t) = w_B^0 \cdot X_B^0 \cdot F \cdot n - w_B^0 \cdot F \cdot n \cdot k_A \cdot t. \quad (13)$$

Тогда полную массу испарения компонентов А и В из раствора за некоторое время $t \leq t_1$ с площади поверхности F можно найти, проинтегрировав зависимости (12) и (13) по времени t :

$$m_A = w_A^0 \cdot X_A^0 \cdot F \cdot n \cdot t + w_A^0 \cdot F \cdot n \cdot k_A \cdot t^2/2, \quad (14)$$

$$m_B = w_B^0 \cdot X_B^0 \cdot F \cdot n \cdot t - w_B^0 \cdot F \cdot n \cdot k_A \cdot t^2/2. \quad (15)$$

В случае, если время испарения $t > t_1$, тогда расчет массы испарения компонентов осуществляется исходя из следующего:

1) за время от 0 с до расчетного t_1 происходит полное испарение одного из двух компонентов, для которого $k < 0$, масса испарившегося количества второго компонента определяется по формулам (14) или (15);

2) для времени испарения от t_1 до t расчет проводится по формулам (1) и (2), как для однокомпонентной жидкости.

В таблицах 1, 2 приведены исходные данные и сравнительные результаты расчета общей массы веществ, поступающей в атмосферный воздух при разливе идеального раствора, состоящего из 36 кг н-пентана (C_5H_{12}) и 71 кг н-декана ($C_{10}H_{22}$), полученные путем:

- компьютерного моделирования с шагом времени испарения 1 с;
- расчета на основании полученных зависимостей (14) и (15);
- расчета без учета изменения мольных долей компонентов X от t по (7);
- расчета на основании средней молярной массы раствора и давления насыщенных паров.

Таблица 1. Исходные данные для расчета

Table 1. The initial data for the calculation

№ п/п	Параметр	Значение для C ₅ H ₁₂	Значение для C ₁₀ H ₂₂
1	Мольная доля в рассматриваемом растворе X	0,5	0,5
2	Давление насыщенных паров над чистым компонентом (при X=1) P ⁰ _i , кПа	55	0,2
3	Молярная масса M, г/моль	72	142
4	Давление насыщенных паров над рассматриваемым раствором (при X=0,5) P по формуле (3), кПа	27,5	0,1
5	Суммарное давление паров над рассматриваемым раствором P по формуле (5), кПа	27,6	
6	Средняя молярная масса рассматриваемого раствора M по формуле (6), г/моль	107	
7	Время испарения, с	21600	
8	Площадь испарения, м ²	2,675	
9	Скорость воздушного потока над зеркалом испарения, м/с	1	
10	Температура над зеркалом испарения, °C	+35	

Учитывая, что для пентана и декана летучесть отличается в 55/0,2=275 раз, следует, что кинетика испарения в таком случае может быть описана следующим образом [10]:

$$\frac{dm_1}{dt} = \alpha_1 \cdot X_1, \quad (16)$$

$$\frac{dm_2}{dt} = \alpha_2 \cdot X_2 = \alpha_2 \cdot (1 - X_1). \quad (17)$$

Учитывая сильное различие в летучести ($\alpha_1 \gg \alpha_2$), путем преобразования и введения обозначений

$$\frac{\alpha_1}{M_1} \equiv \beta_1 \text{ и } \frac{\alpha_2}{M_2} \equiv \beta_2$$

по материалам [10] можно получить уравнение (18):

$$\frac{1}{X_2(0)} - \frac{1}{X_2(t)} + \ln \frac{X_2(t)}{X_2(0)} - \ln \frac{1-X_2(t)}{1-X_2(0)} = \frac{\beta_1}{n_{20}} t, \quad (18)$$

которое может быть решено с применением численных итерационных методов и в наилучшей степени описывает рассматриваемый случай.

Таблица 2. Результаты расчета общей массы веществ, поступающей в атмосферный воздух

Table 2. The results of calculating the total mass of substances entering the atmospheric air

	Компьютерное моделирование с шагом t=1 с	Результаты расчета по формулам (14), (15)	Результаты расчета без учета изменения X от t по (7)	Результаты расчета на основании средней молярной массы раствора и давления насыщенных паров
Общая масса веществ, загрязняющая атмосферный воздух, кг	33,61	35,83	62,34	75,88
Относительная погрешность расчета, %	-	6,62 %	85,49 %	125,8 %

Результаты расчета по уравнению (18) показывают полное совпадение с данными компьютерного моделирования.

Также, исходя из условия (10) для рассмотренного раствора установлено, что время полного испарения н-пентана (C_5H_{12}) составит 25141 с, после чего начальный раствор будет практически полностью состоять из н-декана ($C_{10}H_{22}$). Рассчитанные по (14) и (15) массы н-пентана (C_5H_{12}) и н-декана ($C_{10}H_{22}$), поступившие в атмосферный воздух, в данном примере соответственно составляют 35,38 и 0,45 кг.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, при рассмотрении двухкомпонентных растворов зависимости (10) – (15) позволяют достаточно точно без применения специальных программ проводить определение массы испарившихся веществ с учетом изменения состава раствора во времени, а также отдельно находить массы каждого из компонентов раствора, поступающих в атмосферный воздух, что позволяет учитывать соответствующее загрязнение атмосферы и время полного испарения одного из компонентов и перехода раствора в однокомпонентную жидкость. Это имеет практическое значение для расчетов экологического вреда, охраны окружающей среды и для обеспечения устойчивого развития предприятий.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. Тучкова О.А., Хайруллина Л.И., Хайруллин И.Р., Гасилов В.С. (2022). Нормативно-правовые основы в области предупреждения и ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов: анализ изменений и пути взаимодействия. *Химическая безопасность*, 6(2), 265–278. <https://doi.org/10.25514/CHS.2022.2.23018>.
2. Постановление Правительства Российской Федерации от 31 декабря 2020 года № 2451 «Об утверждении Правил организации мероприятий по предупреждению и ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов на территории Российской Федерации, за исключением внутренних морских вод Российской Федерации и территориального моря Российской Федерации, а также о признании утратившим силу некоторых актов Правительства Российской Федерации».
3. Федеральный закон от 10 января 2002 года № 7-ФЗ «Об охране окружающей среды».
4. Приказ МЧС РФ от 10 июля 2009 года № 404 «Об утверждении методики определения расчетных величин пожарного риска на производственных объектах».
5. Приказ МЧС РФ от 25 марта 2009 года № 182 «Об утверждении свода правил «Определение категорий помещений, зданий и наружных установок по взрывопожарной и пожарной опасности».
6. Приказ Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору от 15 декабря 2020 года № 533 «Об утверждении федеральных норм и правил в области промышленной безопасности «Общие правила взрывобезопасности для

взрывопожароопасных химических, нефтехимических и нефтеперерабатывающих производств».

7. Галеев А.Д., Поникаров С.И. (2010). Оценка влияния профиля местности на формирование зон взрывоопасных концентраций при испарении нефти с поверхности аварийного пролива. *Электронный научный журнал Нефтегазовое дело*, 2. С. 39.
8. Галеев А.Д., Поникаров С.И. Моделирование испарения нефти с поверхности аварийного пролива. *Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе*. 2010. № 7. С. 13–17.
9. Тучкова О.А., Гасилов В.С., Мустафина Т.З. (2017). Разливы нефти и нефтепродуктов. Часть 2. Расчет количества испарившегося вещества. *Вестник Технологического университета*, 20 (5), 44–46.
10. Травин С.О. Дисс. ... канд. хим. наук. Москва, 1979.

References:

1. Tuchkova, O.A., Khairullina, L.I., Khairullin, I.R., Gasilov, V.S. (2022). Regulatory framework in the field of oil and petroleum product spill prevention and response: analysis of changes and ways of interaction. *Khimicheskaya Bezopasnost' = Chemical Safety Science*, 6(2), 265 - 278 (in Russ.). <https://doi.org/10.25514/CHS.2022.2.23018> (accessed 1.02.2024) (in Russ.).
2. On approval of the Rules for the organization of measures to prevent and eliminate oil and petroleum product spills on the territory of the Russian Federation, with the exception of the internal sea waters of the Russian Federation and the territorial sea of the Russian Federation, as well as on invalidation of certain acts of the Government of the Russian Federation. Resolution of the Government of the Russian Federation of December 31, 2020, No. 2451 (in Russ.).
3. About environmental protection. Federal law of the Russian Federation of January 10, 2002, No. 7-FL (in Russ.).
4. Order of the Ministry of Emergency Situations of the Russian Federation of July 10, 2009, No. 404. On approval of the methodology for determining the calculated values of fire risk at production facilities (in Russ.).
5. Order of the Ministry of Emergency Situations of the Russian Federation of March 25, 2009, No. 182. "On approval of the Code of Rules "Definition of categories of premises, buildings and outdoor installations for explosion and fire hazard" (in Russ.).
6. Order of the Federal Service for Environmental, Technological and Nuclear Supervision of December 15, 2020, No. 533. "On the approval of federal norms and rules in the field of industrial safety "General rules of explosion safety for explosion- and fire-hazardous chemical, petrochemical and oil refining production facilities" (in Russ.).
7. Galeev, A.D., Ponikarov, S.I. (2010). Estimation of influence of terrain profile on generation of explosive cloud during evaporation from oil surface spill. *Jelektronnyj nauchnyj zhurnal Neftgazovoe delo = Network journal "Oil and gas business"*, (2), 39 (in Russ.).
8. Galeev, A.D., Ponikarov, S.I. (2010). Modeling of oil evaporation from the surface of an accidental spill. *Environmental protection in the oil and gas complex*, 7, 13–17 (in Russ.).
9. Tuchkova, O.A., Gasilov, V.S., Mustafina, T.Z. (2017). Oil and petroleum product spills. Part 2. Calculation of the amount of vaporized substance. *Bulletin of the Technological University = Herald of Technological University*, 20(5), 44–46 (in Russ.).
10. Travin, S.O. (1979). *Redox transformations of oxygen complexes of iron and copper* (Ph.D. dissertation). Moscow (in Russ.).