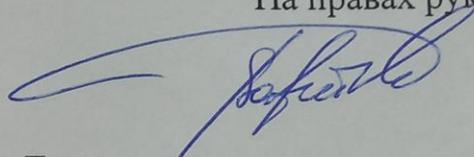


Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Петербургский государственный университет путей сообщения Императора
Александра I»
(ФГБОУ ВО ПГУПС)

На правах рукописи



Харитоненко Александр Леонидович

Обоснование комплекса мероприятий по улучшению условий труда
промывальщиков-пропарщиков цистерн

05.26.01 – Охрана труда (транспорт)

Диссертация на соискание ученой степени кандидата
технических наук

Научный руководитель
доктор медицинских наук, профессор
Копытенкова Ольга Ивановна

Санкт–Петербург – 2020

Оглавление

Введение	4
Глава 1. Анализ состояния здоровья и условий труда промывальщиков-пропарщиков цистерн	9
1.1. Характеристика промывочно-пропарочных станций.....	12
1.2. Условия труда промывальщиков-пропарщиков цистерн.....	15
1.3. Выводы по главе.....	20
Глава 2. Анализ технологических процессов обработки резервуарного парка подвижного состава	21
2.1. Промывочно-пропарочные станции	21
2.2. Альтернативные способы очистки резервуаров.....	23
2.3. Технические моющие средства и их компоненты	29
2.4. Модульная промывочная установка для очистки резервуаров.....	32
2.4.1. Характеристика модульных промывочных установок	32
2.4.2. Аппараты, применяемые в модульной промывочной установке для обезвоживания смываемого нефтепродукта.....	41
2.4.3. Технологический процесс очистки цистерн с помощью модульной промывочной установки.....	43
2.5. Выводы по главе.....	49
Глава 3. Изучение, оценка и анализ факторов производственной среды и трудового процесса на рабочих местах промывальщиков-пропарщиков цистерн	50
3.1. Изучение и результаты оценки продолжительности смен и производственных операций.....	50
3.2. Изучение и результаты воздействия вредных факторов.....	53
3.3. Расчет и анализ индекса профессиональных заболеваний.....	59
3.4. Расчет и анализ показателей риска на рабочем месте промывальщиков-пропарщиков.....	61

3.5. Расчет и оценка ингаляционного воздействия на промывальщиков-пропарщиков.....	67
3.6. Выводы по главе.....	71
Глава 4. Мероприятия по улучшению условий труда и обеспечению безопасности технологических процессов при проведении очистки цистерн.....	72
4.1. Поверхностно-активные вещества и методы их исследований	72
4.2. Составление моющей композиции.....	85
4.3. Токсиколого-гигиеническая характеристика технического моющего средства «ОРЕОН»	91
4.4. Определение эффективности моющей композиции	93
4.5. Экспериментальная апробация моющей композиции в производственных условиях	97
4.6. Обеспечение безопасных условий труда на открытой территории.....	103
4.7. Предотвращенный экологический ущерб.....	108
4.8. Выводы по главе.....	115
Основные результаты и выводы диссертационного исследования.....	116
Список литературы.....	119
Приложение 1	140
Приложение 2	142
Приложение 3.....	154

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы и направленность исследований. Добыча углеводородов в огромных количествах во всём мире влечет за собой необходимость решения задач по их доставке, переработке и хранению с применением большого количества резервуаров. Резервуарный парк, необходимый для обеспечения деятельности промышленности, транспортной, энергетической и других отраслей народного хозяйства, представлен цистернами, танками и хранилищами различных типов, которые нуждаются в периодической очистке. Актуальность исследования обоснована необходимостью улучшения условий труда работников, занятых такой очисткой на железнодорожном транспорте - промывальщиков-пропарщиков цистерн за счет применения более современных технологий очистки резервуаров, планомерного вытеснения технологии пропарки и промывки горячей водой на беспропарочные технологии, основанных на химико-механизированных методах очистки.

Процесс очистки резервуаров сопровождается воздействием на работающих ряда вредных и/или опасных факторов производственной среды и трудового процесса.

Степень разработанности темы. Изучению условий труда промывальщиков-пропарщиков цистерн посвящены работы Капцова В.А., Вилька М.Ф., Мезенцева А.П., Боярчука И.Ф., Прохорова А.А., Суворова С.В., исследованию способов очистки резервуаров – работы Евтихина В.Ф., результаты исследования химического загрязнения воздуха рабочей зоны пропарочных станций проведены Гончаровой О.В., оценке условий труда на железнодорожном транспорте и обеспечению безопасности в целом – работы Медведева В.И., Пономарёва В.М., Аксенова В.А., Сачковой О.С.

Вместе с тем, до настоящего времени не проведен сравнительный анализ технологий пропарки и промывки горячей водой с беспропарочными химико-механизированными технологиями с точки зрения влияния их на условия труда промывальщиков-пропарщиков цистерн.

Область исследования соответствует паспорту специальности 05.26.01. – Охрана труда (Транспорт) по пункту «Изучение физических, физико-химических, биологических и социально-экономических процессов, определяющих условия труда, установление взаимосвязей с вредными и опасными факторами производственной среды».

Цель работы: Обоснование комплекса технологических и санитарно-гигиенических мероприятий по улучшению условий труда промывальщиков-пропарщиков цистерн.

В соответствии с поставленной целью **сформулированы следующие основные задачи исследования:**

1. Оценка и анализ условий труда промывальщиков-пропарщиков цистерн, использующих в работе технологии пропарки острым паром и промывки горячей водой.

2. Анализ и систематизация известных способов очистки резервуаров от нефтепродуктов на примере железнодорожных цистерн для формирования критериев выбора наилучшей технологии очистки.

3. Оценка и сравнительный анализ риска утраты здоровья промывальщиками-пропарщиками цистерн при осуществлении пропарки острым паром и промывки горячей водой, а также при использовании беспропарочной химико-механизированной технологии очистки.

4. Разработка комплекса мероприятий, направленных на улучшение условий труда промывальщиков-пропарщиков цистерн, на основе применения беспропарочной химико-механизированной технологии (ХМТ), использующей новые высокоэффективные поверхностно-активные вещества (ПАВ).

Объектом исследования являются условия труда промывальщиков-пропарщиков цистерн в условиях применения различных технологий очистки.

Научная новизна работы.

1. В результате проведённых исследований впервые была дана оценка риска вероятности утраты здоровья на рабочем месте промывальщика-пропарщика цистерн. Установлена количественная характеристика риска при воздействии

вредных производственных факторов при использовании различных технологий очистки.

2. В результате расчета ингаляционного воздействия вредных химических веществ, находящихся в воздухе рабочей зоны промывальщиков-пропарщиков цистерн, определено, что работа с использованием химико-механизированных методов очистки имеет более низкий риск развития общетоксических эффектов по сравнению с промывочно-пропарочной технологией.

3. Обосновано использование предложенной модульной технологической установки по очистке цистерн, позволяющей осуществлять процесс очистки по замкнутому циклу без пропарки и нахождения работника в закрытом пространстве очищаемой ёмкости, а также новое техническое моющее средство на основе синтезированных ПАВ.

Практическая значимость заключается в улучшении условий труда промывальщиков-пропарщиков цистерн за счет применения разработанной новой ресурсосберегающей технологии очистки цистерн от нефтепродуктов, осуществляющей очистку по замкнутому циклу без пребывания работников в закрытом пространстве ёмкости. Кроме того, при использовании новой технологии очистки позволяет снизить уровень загрязнения воздуха рабочей зоны.

Разработаны методические рекомендации, направленные на улучшение условий труда промывальщиков-пропарщиков цистерн, для обеспечения безопасных условий труда и сохранения здоровья работающих. Расчетным методом получена математическая модель для оценки влияния вредных производственных факторов на условия труда и здоровье промывальщиков-пропарщиков цистерн.

Общая методика исследований включает в себя соответствующие изучаемым вредным производственным факторам методы их измерений и оценки. А также ИК-спектроскопию и элементный микроанализ новых полученных соединений, вошедших в состав нового технического моющего средства, а также определение эффективности моющей способности технического моющего

средства (далее - ТМС). Используются методы математического анализа, статистики, экспертных оценок, прогнозирования. При расчетах применялся риск-ориентированный подход.

Достоверность полученных в работе результатов обеспечивалась использованием методов исследования, применяемых к решаемым задачам, тщательным планированием и проведением экспериментов в соответствии с требованиями ГОСТов и детальным анализом полученных экспериментальных результатов.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Результаты анализа условий труда промывальщиков-пропарщиков цистерн и количественная характеристика риска при воздействии вредных производственных факторов на рабочем месте.

2. Результаты оценки риска негативного ингаляционного воздействия химических веществ при химико-механизированных и промывочно-пропарочных методах очистки.

3. Комплекс мероприятий по улучшению условий труда промывальщиков-пропарщиков, основанный на использовании ресурсосберегающей технологии очистки резервуаров от нефтепродуктов с применением разработанного технического моющего средства.

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на научно-практических конференциях: III Междунар. конф. «Техносферная и экологическая безопасность на транспорте», Санкт-Петербург, 2012г.; XI Междунар. конф. «Современные проблемы гуманитарных и естественных наук», Москва, 2012г.; LXXVI Всеросс. науч.-технич. конф. «Транспорт: проблемы, идеи, перспективы», Санкт-Петербург, 2016г.; II Междунар. науч.-практич. конф. «Проблемы обеспечения безопасности (Безопасность 2020)», Уфа, 2020г.; Междунар. науч.-практич. конф. «Арктика: Современные подходы к производственной и экологической безопасности в нефтегазовом секторе», Тюмень, 2019г.; Межвуз. науч.-практич. конф. «Безопасность на транспорте, Петергоф, 2016г.; VIII Междунар. конф.

«Проблемы науки и образования на современном этапе общественного развития», Санкт-Петербург, 2013г.; XXI Междунар. науч.-практ. конф. «Современные проблемы экологии», Тула, 2018г.; I Всеросс. науч.-практич. конф. «Современные проблемы пожарной безопасности: Теория и практика (FireSafety 2019)», Уфа, 2019г.

Опытно-промышленное внедрение новой технологии, исследование свойств, эффективности, режимов подачи нового ТМС проводились на опытной площадке ООО «НПО «БалтЭкоРесурс», по адресу: Республика Мордовия, г. Саранск, Александровское шоссе, 9 – территория ОАО «Саранский ВРЗ».

Личный вклад автора работы заключается в постановке цели и задач научного исследования, разработке программы исследования, анализе существующих технологий очистки резервуаров, измерении и оценке уровней воздействия вредных факторов. Автором были систематизированы и обобщены полученные результаты. Была определена зависимость состояния здоровья промывальщиков-пропарщиков от воздействия вредных факторов. Были предложены методические рекомендации к обеспечению безопасных условий труда, приведены рекомендации по управлению риском на рабочем месте промывальщиков-пропарщиков, испытании нового моющего средства в лабораторных и производственных условиях, обработке полученных экспериментальных результатов.

По теме диссертации опубликовано 17 научных работ, в том числе 5 статей в ведущих рецензируемых научных журналах, рекомендованных Перечнем ВАК РФ, 1 патент на изобретение, 1 патент на полезную модель.

Структура и объём работы. Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, выводов, списка 135 библиографических источников, а также 3 приложений. Работа изложена на 118 страницах, содержит 29 рисунков и 24 таблицы.

Глава 1. Анализ состояния здоровья и условий труда промывальщиков-пропарщиков цистерн

Задачи по очистке резервуаров различных типов стоят не только перед железной дорогой, но и водным транспортом, заводами по переработке и хранению нефтепродуктов, а также сельским хозяйством [1].

Очистка цистерн от нефти и нефтепродуктов является чрезвычайно актуальной [2], поскольку очистке на регулярной основе подлежит 179,7 тысяч цистерн, предназначенных для перевозки нефтепродуктов [3].

В 2018 году объем добычи нефти в мире составил порядка 4474 млн. т., в России – 563 млн. т. [4, 5]. Нефтеперерабатывающие, нефтеналивные и прочие предприятия в России производят большинство нефтепродуктов, подвергающихся наливу [6]: ароматические углеводороды, компоненты топлив, бензины, дизельные топлива, мазуты, керосины, масла, битумы, парафины, газовый конденсат и др. Промышленность, в т.ч. химическая, сельское хозяйство, энергетика и транспорт, имеют разветвленную сеть резервуаров, цистерн, хранилищ и танкеров, которые используются для хранения этих веществ, в первую очередь – нефти, мазута, дизельного топлива и бензинов различных сортов [1].

Со временем в нефтепродуктах, хранимых и транспортируемых посредством резервуаров различного назначения, за счет физико-химических преобразований происходит процесс изменения компонентного состава, что приводит к выделению и накоплению нефтяных углеводородных отложений, содержащих водную эмульсию и механические примеси, на их дне. Отложения влияют на качество товарной продукции и реальный объем резервуаров, так как высота слоя отложений может достигать десятков сантиметров [1, 2]. Содержание асфальтеновых, парафиновых, высокосмолистых веществ сильно увеличено в отложениях на дне резервуаров, также, в них в большом количестве содержатся песок, продукты коррозии, глина, вода свободная и связанная в

эмульсиях. Таким образом в процессе эксплуатации отложения на дне резервуара вносят весомый вклад в сокращение его полезного объёма.

Нормативные требования на качество и классификацию нефтепродуктов, содержащиеся в ГОСТ 1510 – 84 «Нефть и нефтепродукты» [7], ограничивают содержание в них воды, загрязнений и иных примесей. Также данным нормативным документом установлены требования на периодичность и степень очистки резервуаров перед наливом следующего нефтепродукта. Для капитального ремонта резервуаров необходимо производить полное удаление всех нефтепродуктов или их отложений.

Необходимо обеспечить высокое качество нефтепродуктов, хранящихся или транспортируемых в резервуарах. Железнодорожный транспорт обладает большим парком железнодорожных цистерн, которые требуют очистки и обслуживания в первую очередь. Таким образом, задача регулярной очистки внутренних поверхностей цистерн для предотвращения выпадения отложений и сохранения качества топлив, является актуальной.

Процесс очистки резервуаров различного назначения и конструкций от загрязняющих веществ должен быть организован так, чтобы минимизировать негативное воздействие на персонал, занятый обслуживанием резервуарного парка, и окружающую среду.

В России и за границей очистку резервуаров проводят различными способами и одновременно ведут поиск путей дальнейшего совершенствования методов очистки в направлении снижения трудоемкости, экономичности, выбросов летучих фракций углеводородов, времени очистки, утилизации смывых нефтеостатков без дополнительных вложений на его переработку. Значительное внимание уделяется профилактическим способам предупреждения выпадения осадков из котельных топлив и нефти с помощью химических препаратов и механических средств.

Основные владельцы и арендаторы промывочных пунктов (ОАО «РЖД», ООО «ТРАНСОЙЛ», АО «ПГК») применяют в основном технологию, основанную на обработке внутренних поверхностей цистерн острым паром

температурой +120 - +130 °С с дальнейшим ополаскиванием горячей водой температурой +85 - +90 °С. Конструкции при этом все смытые нефтеостатки по околорельсовым лоткам удаляются на очистные сооружения для дальнейшей утилизации.

Технологический процесс промывки характеризуют:

- время подготовки одной цистерны 1,7 – 3,8 часа (в зависимости от вида подготовки и периода года) [8];
- большая энергоемкость (затраты электроэнергии, пара, тепла);
- необходимость использования очистных сооружений;
- большая площадь производственной территории;
- собранные остатки не пригодны к дальнейшему использованию без дополнительной очистки;
- низкое качество подготовки внутренних поверхностей цистерн;
- значительное количество потребляемой технической воды (для очистки цистерны из-под нефтепродуктов высокой вязкости – 10,5 м³ [8]), а также необходимость её утилизации;
- высокая себестоимость;
- выбросы углеводородов в атмосферу (по данным ВНИИЖГ на одну цистерну удельный выброс только углеводородов составляет 8,47 кг) [9].

Зарубежных исследователей также сильно волнует вопрос выхода в атмосферу летучих органических соединений (далее -ЛОС) при очистке цистерн. В работе [С. 27, 10] отмечено, что при обслуживании цистерны выброс ЛОС может составлять до 3 кг/час и более.

Все средства хранения и транспортировки нефтепродуктов являются опасными объектами, которые подвергают риску жизнь и здоровье человека, занятого их обслуживанием.

Требования безопасности при работе с нефтепродуктами включают:

- обучение безопасному выполнению работ [7];
- применение средств коллективной и индивидуальной защиты;
- применение механизированных систем очистки, систем предотвращения

накопления осадков в резервуарах, установку герметичного слива и налива, системы автоматизации сливно-наливных операций [7];

- необходимость соблюдения регламентов сливно-наливных операций нефтепродуктов;

- в конструкциях резервуаров, и при их обслуживании, должны учитываться требования электростатической искробезопасности, пожарной безопасности и охраны труда.

В дополнение к вышеуказанному списку требований безопасности можно добавить, что за границей, в частности, в Германии, уделяется много внимания технологиям и оборудованию по улавливанию и фильтрации паров углеводородов при очистке цистерн [11, 10, с.29].

1.1. Характеристика промывочно-пропарочных станций

Всего на железных дорогах России на 2019 год функционировало 25 промывочно-пропарочных станций, большая часть из которых принадлежит ОАО «РЖД», при этом семь из них находятся в долгосрочной аренде у АО «ПГК» [12]. Мощностей данных предприятий не хватает для обработки всего вагонного парка, поэтому активно организовываются новые и реконструируются старые промывочно-пропарочные пункты – в 2019 их уже насчитывалось 62 единицы [12].

Объем заказов у ППС ОАО "РЖД" - АО «ПГК» и частных промывочных пунктов примерно одинаков - около 1,5 млн. вагонов за полугодие.

Как правило, частные ППС находятся рядом с вагоноремонтными депо либо заводами по переработке нефтепродуктов, занимают меньшую площадь по сравнению с классической промывочно-пропарочной станцией. Они пользуются популярностью у частных операторов и у самих депо, которым не приходится перегонять составы на дальние расстояния перед ремонтом.

По оценкам участников рынка, передвижные станции не смогут полностью заменить традиционные стационарные. В департаменте вагонного хозяйства ТЭК "Евротранс" [13], например, считают, что станции, работающие без пара, не справляются с обработкой цистерн для темных нефтепродуктов, «осветление подвижного состава под нефтеналив беспропарочным способом тоже невозможно». В "Балттранссервисе" [13] утверждают, что пользуются услугами частных ППС, включая несколько станций, на которых используются новые технологии. По данным отдела эксплуатации грузовых вагонов департамента вагонного хозяйства ОАО "РЖД" новые промывочно-пропарочные технологии не смогут обработать весь вагонный парк большого перевозчика [13].

Вместе с тем ценность модульных установок состоит не только в их легкой доставке и быстрой наладке, расположенного в них оборудования, но и в плановом улучшении условий труда, эффективности очистки и обеспечиваемой экологической безопасности процессов очистки. Предлагаемая нами технология, в отличие от аналогов, имеет в своем распоряжении весь набор средств, необходимых для промывки и сбора нефтепродуктов и не подразумевает строительства большого комплекса производственных помещений и очистных сооружений.

По оценкам экспертов, подавляющее большинство проблем при функционировании промывочно-пропарочного комплекса является сегодня следствием недостаточно проработанной, а главное – устаревшей нормативной базы [14].

Кроме того, чтобы обеспечить высокое качество промывки цистерн необходимо создавать промывочные пункты и станции, использующие современные технологии.

В России до 2020 года было запланировано проектирование 22 новых нефтеперерабатывающих заводов [15], по данным реестра Минэнерго РФ. Большая часть из них уже функционирует – это проекты в Кемеровской области: ООО «Нефтеперерабатывающий завод «Северный Кузбасс» (2 млн. тонн),

Итатский нефтеперерабатывающий завод, и ООО «Анжерская нефтегазовая компания», увеличение мощности Черниговского нефтеперерабатывающего завода со 100 до 200 тыс.тонн/год. В Дальневосточном федеральном округе НК «Роснефть» осуществляет процесс строительства Восточного нефтехимического комплекса мощностью до 30 млн. тонн/год. ГК «Трансбункер» реализует проект второй очереди нефтеперерабатывающего завода в порту Ванино Хабаровского края с увеличением общей мощности загрузки до 1,5 млн. тонн/год для производства мазута, дизельного топлива, прямогонного бензина, авиационного керосина и судового топлива. В Томской области построен нефтеперерабатывающий завод «Томскнефтепереработки» в селе Семилужки мощностью до 3 млн. тонн/год. В Омске реализован проект «ВСП Кругогорский НПЗ» мощностью 200 тыс. тонн/год. В Адыгее ЗАО «Антей» должен ввести в эксплуатацию нефтеперерабатывающий завод мощностью 6 млн. тонн/год. ПАО «НОВАТЭК» планирует увеличить мощность производственного комплекса по переработке газового конденсата в Усть-Луге более чем на 40%, до 10 млн тонн/год к 2022 году [16]. Также проекты строительства нефтеперерабатывающих заводов заявлены и в других субъектах Российской Федерации.

С проектированием новых нефтеперерабатывающих и нефтеналивных терминалов возрастает потребность в промывочно-пропарочных станциях и пунктах, которые должны не только качественно очистить резервуары, но и свести загрязнение окружающей природной среды к минимуму. При этом нужно помнить, что тип очистки зависит от вида железнодорожного подвижного состава и требований собственников к его качеству. Необходимо специализированное оборудование, которое обеспечит надлежащее качество и рентабельность процесса очистки [17, с.55].

1.2. Условия труда промывальщиков-пропарщиков цистерн

Основными документами, регламентирующими деятельность или являющимися руководством для принятия решений в отрасли, являются следующие:

– ИОТ РЖД-4100612-ЦДИ-174-2019. Инструкция по охране труда для осмотрщика вагонов и слесаря по ремонту подвижного состава в вагонном хозяйстве ОАО "РЖД" [18];

– ВНТП-88 МПС СССР Ведомственные нормы технологического проектирования промывочно-пропарочных станций [8];

– Типовой технологический процесс работы железнодорожных станций по наливу и сливу нефтегрузов и промывочно-пропарочных предприятий по очистке и подготовке цистерн под перевозку грузов. – № Г-14540 [19];

– ОСТ 32.13-82 Система стандартов безопасности труда. Подготовка цистерн к наливу и ремонту. Требования безопасности [20];

– Правила перевозок жидких грузов наливом в вагонах-цистернах и вагонах бункерного типа для перевозки нефтебитума, утверждённые на 50-м заседании Совета по железнодорожному транспорту 22.05.2009г. [6];

– ГОСТ 1510-84. Межгосударственный стандарт. Нефть и нефтепродукты. Маркировка, упаковка, транспортирование и хранение. [7].

Также данный список нормативных документов может быть дополнен переработанными локальными нормативными актами.

В данный момент времени многие из железнодорожных промывочно-пропарочных станций (далее – ППС) отданы в аренду для развития конкурентной среды и более эффективного использования. Появились новые промывочные пункты у собственников вагонного подвижного состава, которые используют альтернативные технологии очистки цистерн.

Условия труда промывальщиков-пропарщиков в рамках технологических процессов по промывке и пропарке внутренних поверхностей цистерн для

удаления остатков нефтепродуктов и нефти обусловлены воздействием следующих профессионально-производственных вредных факторов [21]:

- высокий уровень содержания вредных веществ в воздухе рабочей зоны, в первую очередь летучих органических соединений (бензола, ксилола, и пр.), воздействующих через дыхательные пути, кожные покровы или пищеварительную систему;

- неблагоприятные микроклиматические условия при работе в замкнутых пространствах;

- работа на открытой территории, в том числе и в зимний период года;

- повышенные уровни шума и вибрации от насосного, компрессорного и другого оборудования (с средним до 89 дБА [22]);

- тяжесть трудового процесса (поза неудобная, подъем тяжестей, постоянное перемещение в пространстве по вертикали);

- недостаточная освещенность (при работе в замкнутом пространстве).

Кроме того, работа промывальщиков-пропарщиков сопряжена с воздействием опасных производственных факторов [18]:

- движущийся подвижной состав и другие транспортные средства;

- подвижные части насосного, подъемно-транспортного, сливного оборудования;

- возможность падения с высоты как самого работника, так и предметов, и инструмента;

- наличие электрооборудования, представляющего дополнительную опасность ввиду наличия легковоспламеняющихся жидкостей;

- высокая температура поверхностей оборудования при обработке цистерн.

При возникновении пожаровзрывоопасной аварийной ситуации работники могут подвергнуться воздействию опасных факторов взрыва и пожара.

Превышение допустимых уровней в воздухе рабочей зоны таких веществ как углеводороды метанового, нафтенового, ароматического рядов, нефтяных

аэрозолей, сероводорода, паров керосина и бензина [23] отмечалось исследователями и ранее.

Даже после дегазации внутри цистерн содержатся значительные концентрации вредных веществ [24]. В четырёхосных цистернах из-под нефти концентрации паров бензина составляли 3800 мг/м^3 , из-под дизельного топлива – 1533 мг/м^3 и из-под бензина – 267 мг/м^3 . Ввиду того, что во многих случаях после очистки есть необходимость спуска персонала внутрь котла цистерны, такие высокие концентрации могут нанести вред здоровью, и значительно увеличивают период времени для обработки цистерны из-за дополнительного проветривания цистерны.

Заболеваемость промывальщиков-пропарщиков цистерн

Известно, что наибольшее число случаев и дней нетрудоспособности приходится на заболевания органов дыхания [22, 25]. Промывальщики-пропарщики цистерн на 46,8 % имели больше случаев и на 44,1 % дней нетрудоспособности по сравнению с работниками, не подвергшимися воздействию. Это связано наличием высоких концентраций вредных химических веществ в воздухе рабочей зоны, неоднородностью характеристик рабочей зоны и неблагоприятными климатическими факторами.

Второе место в структуре заболеваемости занимают болезни нервной системы (невралгии, ишиас, радикулит) – у работников ППС на 70,3% и 84,6% больше случаев и дней нетрудоспособности по сравнению с группой сравнения. В таком негативном отклике организма работников в первую очередь прослеживается воздействие тяжести трудового процесса – длительное нахождение стоя, неудобная поза, физические нагрузки и пребывание в условиях воздействия ароматических углеводородов – толуола и бензола.

Значительную долю имеют заболевания кожных покровов – дерматиты, экземы, аллергические заболевания. По данным [26] на 77,7 % и 78,9 % больше

случаев и дней нетрудоспособности из-за экзем и дерматитов было выявлено у работников ППС по сравнению с группой сравнения. Контактный дерматит и профессиональная экзема выявляются у 48,5% работников железнодорожной отрасли со стажем от 1 года до 5 лет [27, 28, 29].

У промывальщиков-пропарщиков встречаются заболевания органов пищеварения, сердечнососудистой системы и костно-мышечной системы [22, 25, 28].

Известно, что условия труда на ППС отличаются при производстве работ в цехах и крытых эстакадах, где обрабатываются цистерны из-под темных нефтепродуктов, и на открытых промышленных площадках для обработки цистерн из-под светлых нефтепродуктов. В первом случае предусмотрен дополнительный разогрев остатков нефтепродуктов для их слива из цистерн, особенно в зимний период года. Лёгким фракциям нефтепродуктов свойственна большая летучесть, что создаёт высокие концентрации углеводородов при обработке цистерн на крытых эстакадах. Некоторые авторы [26] отмечают, что заболеваемость на ППС в южных регионах нашей страны выше, чем в северных регионах, в частности, количество случаев выявленных экзем у пропарщиков, в 2,5 раза больше чем в группах сравнения, что давало в 2,8 раза больше дней нетрудоспособности.

Отмечена высокая текучесть кадров промывальщиков-пропарщиков [30].

Система льгот и компенсаций для промывальщиков-пропарщиков цистерн

В соответствии со Списком №1 производств, работ, профессий на работах с особо вредными и особо тяжелыми условиями труда [31] промывальщики-пропарщики относятся к рабочим, занятым на внутренней очистке резервуаров, баков, цистерн, отсеков и танков от нефтепродуктов и химических веществ. Несмотря на изменения в трудовом законодательстве статья 30 Федерального закона от 28.12.2013 №400-ФЗ "О страховых пенсиях" [32] сохраняет право на досрочное назначение страховой пенсии мужчинам по достижении возраста 50

лет, если они проработали не менее 10 лет, на работах с вредными условиями труда и имеют страховой стаж не менее 20 лет. В случае, если трудящиеся проработали на перечисленных работах не менее половины установленного срока и имеют требуемую продолжительность страхового стажа, то страховая пенсия им назначается с уменьшением возраста, на один год за каждый полный год такой работы.

Также, несмотря на отмену с 1 января 2021 Постановления Правительства РФ от 25 февраля 2000 года N 162 «Об утверждении перечня тяжелых работ и работ с вредными или опасными условиями труда, при выполнении которых запрещается применение труда женщин» [33], в котором на работах по очистке емкостей (резервуаров, цистерн,) из-под сернистой нефти, продуктов ее переработки и серосодержащего нефтяного газа было запрещено применение женского труда, аналогичный пункт 76 - работы по очистке и пропарке внутренних поверхностей железнодорожных цистерн из под нефтепродуктов и ядохимикатов содержится в Приказе Минтруда России от 18 июля 2019 г. №512н «Об утверждении перечня производств, работ и должностей с вредными и/или опасными условиями труда, на которых ограничивается применение труда женщин» [34].

Также профессия промывальщика-пропарщика в соответствии с Приложением №1 Постановления Госкомтруда СССР и Президиума ВЦСПС от 25.10.1974 года № 298/П-22 [35] относится к производству с особо вредными условиями труда и в соответствии с Постановлением Госкомтруда СССР и Президиума ВЦСПС от 21.11.1975 года № 273/П-20 «Об утверждении Инструкции о порядке применения Списка производств, цехов, профессий и должностей с вредными условиями труда» [36], ежегодно работодателем должны предоставляться дни дополнительного отпуска в количестве 12 и сокращенный рабочий день до 6 часов (30 часов в неделю). Поскольку два вышеупомянутых документа действующие, но могут использоваться только в части не противоречащей действующей редакции Трудового Кодекса, то гарантии и

компенсации корректнее определять в соответствии с ним и на основании результатов специальной оценки условий труда [37].

1.3. Выводы по главе

1. Развитие нефтеперерабатывающей отрасли способствует увеличению числа цистерн для перевозки продуктов.

2. Существующая система очистки цистерн формирует вредные и опасные условия труда промывальщиков-пропарщиков цистерн.

3. В настоящее время определены основные направления совершенствования технологии очистки цистерн.

ГЛАВА 2. Анализ технологических процессов обработки резервуарного парка подвижного состава

2.1. Промывочно-пропарочные станции

На промывочно-пропарочных станциях и промывочных пунктах производится подготовка цистерн под налив нефти, нефтепродуктов и других жидких грузов [38].

Основными задачами ППС являются обеспечение периодической и качественной подготовки цистерн к наливу и ремонту, при которой должны проводиться мероприятия, направленные на соблюдение требований охраны труда, промышленной, экологической и пожарной безопасности;

Около 50% всех порожних цистерн подвергается промывке технической водой или моющим раствором температурой 60 – 90 °С, при этом в части случаев для разогрева и удаления остатков необходима предварительная пропарка. Расход технической воды на одну цистерну составляет 2 – 10 м³, а продолжительность промывки – от 30 до 180 мин. в зависимости от вида и количества остатков внутри цистерны и необходимости пропаривания. Максимальный расход воды на промывочно-пропарочной станции может достигать 200 – 300 м³/ч. Избыток вследствие конденсации пара, т.е. практически расход сточной воды, составляет 15 – 30 м³/ч, или 200 – 600 м³/сут.

На всех промывочно-пропарочных станциях промывочная вода используется повторно с промежуточным отстаиванием или флотацией и последующим подогревом паром. В стоках после промывки содержится много тонкоэмульгированных частиц, концентрация, которых может достигать 1000 мг/л [38]. Кроме того, в воду попадают щелочи, фенолы и другие растворенные, взвешенные и плавающие вещества.

Очистные сооружения системы оборотного водопользования ППС представлены на рисунке 1, пример шламолушки – на рисунке 2. Основное сооружение – флотатор–отстойник представляет собой резервуар глубиной 3 м. и диаметром 6 – 10 м., в центре которого расположен коаксиально-козырьковый водораспределитель.

По радиусу флотатора–отстойника на 2 – 3 см выше уровня воды установлен желоб, из которого пена удаляется по трубе в нефтесборник, а далее поступает на обезвоживание в разделочный резервуар. Осевшие на коническое дно механические примеси откачиваются насосом в накопитель отходов.

Очищаемая вода из песколоушки подается в нижнюю часть водораспределителя.

Очищенная во флотаторе–отстойнике вода подается насосом через подогреватель для промывки следующих цистерн.

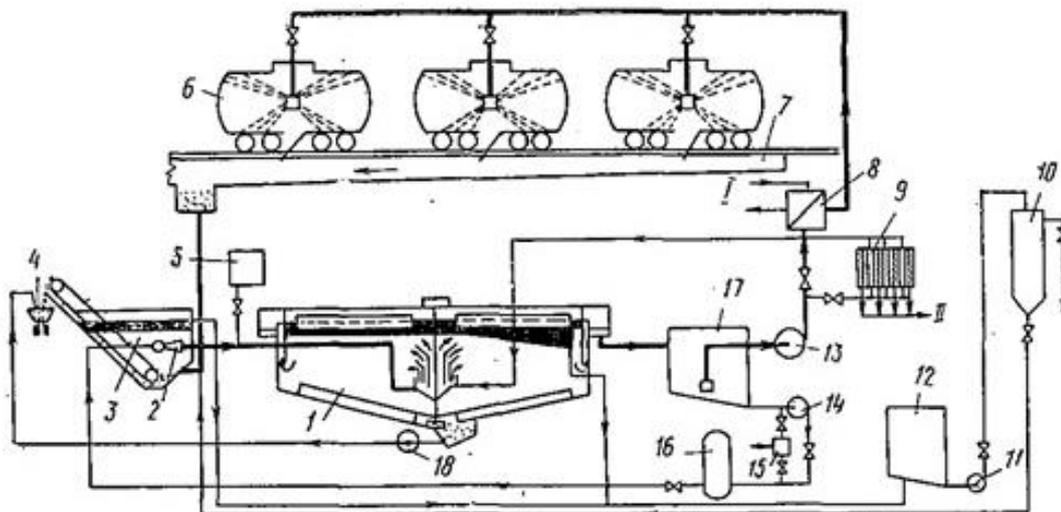


Рисунок 1 – Схема очистных сооружений промывочно-пропарочных станций

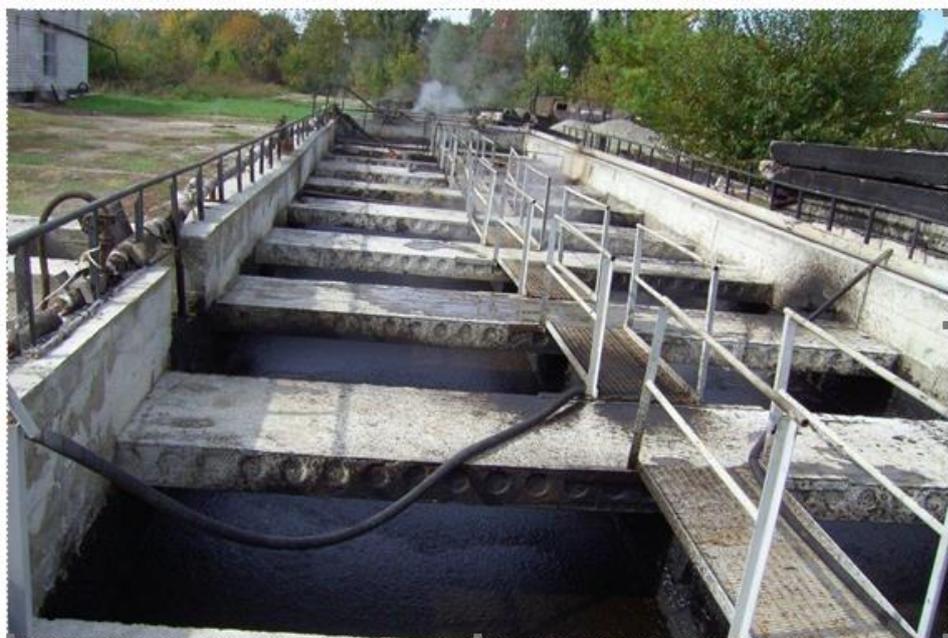


Рисунок 2 – Нефтеловушка с песколовушкой

2.2. Альтернативные способы очистки резервуаров

Производственная необходимость очистки различных поверхностей от углеводородных загрязнений – резервуаров, нефтехранилищ, танков на нефтеналивных судах, железнодорожных цистерн, других различных емкостей занимает особое место среди прочих задач техногенно-экологического характера. В настоящее время очистка производится или промывкой горячей водой с пропариванием, что создает взрывоопасную среду на месте выполнения работ, или промывкой с использованием различных растворителей. В качестве растворителей используют дизельное топливо или керосин, с дальнейшей промывкой каустической содой или ополаскиванием горячей водой. Оба способа подготовки резервуаров обладают рядом существенных недостатков, в том числе: необходимостью иметь очистные сооружения, требующие обслуживания, наличием токсичных компонентов и затрат на утилизацию смытых и собранных остатков. Данные способы подготовки поверхностей негативно сказываются на

условиях труда и требуют дополнительных средств для обеспечения пожарной и производственной безопасности.

В процессе подготовки резервуаров от остатков нефтепродуктов с применением пара или растворителей идут интенсивные испарения, в рабочей зоне образуется взрывоопасная среда. Присутствие работников в опасной зоне требует соблюдения дополнительных мер безопасности.

В настоящее время используется новое оборудование, применяются новые технологические процессы и новые технические моющие средства. Примером является подготовка внутренних поверхностей в нефтехранилищах, где удаление остатков проводят химико-механизированным способом с применением гидромониторов, воздействующих гидравлической струёй на очищаемую поверхность [39, 40]. Исследования показали, что искровые проявления статического электричества отсутствуют, а возможность взрыва паров углеводородов в резервуаре исключена. К мерам безопасности относятся мероприятия, предотвращающие разбрызгивание струи подаваемой воды и отрыв капель струи от металлического sprays, добавление химикатов, повышающих электропроводность жидкости, применение механических устройств, снижающих электростатический заряд с капель жидкости. Также обеспечение взрывобезопасности и негорючести парогазовой фазы очищаемой емкости.

При промывке резервуара водой с моющими растворами необходимо соблюдать требования охраны труда и следующие меры безопасности [41]:

- применение технических моющих средств с температурой не выше 70 °С, так как при превышении температуры в процессе промывки используемое моющее средство теряет свою моющую способность, что негативно влияет на время отделения смываемого нефтепродукта и его обводненность;

- недопущение использования ТМС без их предварительной подготовки и очистки;

- применение ТМС с антистатическими присадками [42].

Наиболее перспективным способом очистки является химико-механизированный способ – с применением химических средств, а также

гидравлических устройств подачи и отбора жидкости из резервуара.

Технология химико-механизированных способов очистки (далее - ХМС), при высоком качестве очистки и эффективности моющего средства, после удаления отложений не требует дальнейшей дегазации резервуара.

Химико-механизированные способы выполняются по двум основным направлениям: промывка жидкостью, которая закачивается на поверхность отложений, для медленного растворения слоя загрязнений, контактирующего с раствором, и струйное разрушение поверхностного слоя отложений [43].

В настоящее время до сих пор применяются простые, но устаревшие способы очистки резервуаров: ручной – с применением обтирочных материалов, лопат, метел, скребков, механизированный – с применением различных средств малой механизации, в том числе пневматических и гидравлических устройств, осуществляющих очистку с помощью пара, горячей или холодной воды.

Особенностью рассматриваемых способов являются: при ручных способах - необходимость пребывания промывальщика в загрязненной, взрывоопасной среде, при невозможности использования металлических скребков и приспособлений, способных при трении образовать искру. Работник обязан применять противогазы различных конструкций для защиты от ядовитых веществ и паров нефтепродуктов, работая с большим физическим напряжением. Также данный способ непригоден для очистки резервуаров большой вместимости или резервуаров с плавающей крышей.

Механизированные способы позволяют снизить трудоемкость, сократить время очистки по сравнению с ручным способом, но также требуют пребывания работника в загрязненном резервуаре, и ему свойственны все недостатки ручного способа очистки. Реализация данного способа также требует большого расхода энергоносителей.

Химико-механизированные способы очистки наиболее прогрессивны, но в настоящее время не являются основными для очистки ёмкостей, хотя позволяют повышать качество и сокращать время очистки, уменьшать трудоемкость работ. Кроме того, они не требуют предварительной промывки резервуаров горячей

водой и пропаривания с целью дегазации и не вызывают необходимости пребывания промывальщика в загрязненном резервуаре [44].

Очистку резервуаров по их назначению можно условно подразделить на два способа: очистка резервуаров при подготовке их к наливу нефти или нефтепродуктов других марок, отличных от ранее хранимых, и при подготовке их к ремонтным работам, в том числе с применением огневых работ.

Для первого способа очистки требуется удалить остатки хранимого продукта, промыть горячей водой с применением моющих веществ или растворителей или промыть чистой горячей водой, пропарить резервуар, затем снова промыть горячей водой или просушить. Для ускорения процесса и повышения качества очистки днище протирают безворсным материалом. Если необходимо, проводят дегазацию резервуара.

Для второго способа очистки требуется удалить жидкие остатки и отложения на днищах, стенках и расположенном внутри резервуара оборудовании с дегазацией резервуаров по требованиям противопожарных норм.

В целом, разделение способов очистки условно, так как в каждом из них ручной труд сочетается с механизированным. Однако отличия их друг от друга весьма существенны и определяют доли участия в них ручного труда.

Пропаривание резервуаров, как и дегазация, может применяться для резервуаров объемом до 700 м³, так как при больших объемах резервуара она неэффективна. Пропарка резервуара требует много времени для нагрева его стенок до температуры 70 – 80 °С, что неудобно, а для резервуаров больших размеров достичь требуемой температуры в принципе весьма трудно.

Механизированный способ очистки сводится к очистке внутренних поверхностей резервуара горячей или холодной водой, подаваемой через специальные моечные машинки.

Стационарные установки применяются при химико-механизированных способах очистки резервуаров от отложений. Наиболее совершенные способы размыва отложений – под слоем жидкости и непосредственном воздействии на отложения давления струи подогретого моющего раствора. Химико-

механизированные способы очистки основаны на гидравлическом размыве отложений и дополнительным сбором неуглеводородных остатков (глины, песка, продуктов коррозии).

Химико-механизированные способы отличаются от механизированных применением моющих средств, более высокой технологией размыва и работой по замкнутому циклу.

Применение технических моющих средств, включающих поверхностно-активные вещества, позволяет очищать резервуары от отложений без предварительной промывки горячей водой, без присутствия промывальщика в неочищенном пространстве резервуара. После удаления загрязнений химико-механизированным способом не требуется дальнейшая дегазация резервуара. Промывка резервуаров с помощью ПАВ должна проводиться по замкнутому циклу. Циклы могут быть прерывными и непрерывными. Непрерывные циклы очистки реализуют в следующей последовательности: подача раствора в резервуар – отбор жидкости с диспергированным отложением из резервуара – фильтрация, очистка или без нее – подача раствора в резервуар. Одним из видов непрерывного цикла является применение на пути движения жидкости каскадных отстойников, работающих по системе сообщающихся сосудов. Скорость движения потока жидкости в отстойниках резко снижается, и происходит отстой. Технологическая цепочка движения жидкости в таком случае: подача раствора – отбор жидкости с диспергированными отложениями – динамический отстой в каскадных отстойниках – подача регенерированного подогретого раствора в резервуар. Прерывный цикл осуществляют посредством отбора и подачи жидкости с отмытыми отложениями в отдельный отстойник, изолированный от резервуара. Прерывные циклы при нестойких эмульсиях в период перерыва должны обеспечивать непрерывность движения жидкости в трубопроводах, так как иначе эмульсия может разделиться, и смытый остаток осядет на внутренних стенках трубопроводов. Для избегания таких ситуаций в период перерывов всасывающие трубопроводы вынимают из резервуара и погружают в отстойник с ТМС.

Водонефтяная эмульсия представляет собой неустойчивую систему, стремящуюся к образованию минимальной поверхности раздела фаз, т.е. у неё имеется склонность к расслоению. Однако, в реальных условиях эксплуатации промывочно–пропарочных станций и пунктов во многих случаях образуются эмульсии, обладающие очень высокой устойчивостью, что в значительной степени определяет выбор технологии их дальнейшей обработки, а также глубину отделения связанной воды от смытых нефтеостатков и отложений. Устойчивость эмульсий оценивают по времени их существования. Для эмульсий, полученных из разных сортов нефтепродуктов, устойчивость может длиться от нескольких секунд до одного года и более, пока не произойдёт полное расслоение образующих эмульсию жидкостей. К естественным стабилизаторам эмульсий относят содержащиеся в нефти смолы, парафины, асфальтены, нафтены, являющиеся природными поверхностно-активными веществами [45].

О скорости разрушения эмульсии можно судить по разности между плотностями нефтепродукта A_p и моющего средства, а также отношению суммарного содержания смол (далее - с) и асфальтенов (далее - а) к содержанию парафинов (далее – п) в нефти $(с+а) / п$. Содержание парафинов определяет способ деэмульгирования нефтяной эмульсии [46]. Показатель A_p соответствует движущей силе гравитационного отстаивания. Оба показателя являются качественными характеристиками эмульсий и позволяют делить их на группы.

В зависимости от соотношения плотности воды и нефтепродукта эмульсии классифицируют [47] на легко расслаиваемые ($A_p =$ от 0,300 до 0,350 г/см³), расслаиваемые ($A_p =$ от 0,250 до 0,300 г/см³) и трудно расслаиваемые ($A_p =$ от 0,200 до 0,250 г/см³). Нефти по показателю «(с+а)/п» подразделяют на смешанные, смолистые и высокосмолистые.

Обычно моющие растворы составляют из поверхностно-активных веществ, ПАВ с химикатами или с добавлением растворителей. В качестве растворителей могут использовать нефть, подогретую до +40 - +50 °С, или мазут – до +65 - +70 °С, другие нефтепродукты и дистилляты, способствующие эмульгированию составных частей отложений.

Струйное разрушение отложений осуществляют с помощью гидромониторов и моечных машинок. Качество очистки зависит от давления струи на поверхность отложений. Струя, ударяясь о поверхность отложений, проникает в поверхностный слой и отрывает мелкие частицы отложения от общей массы, а также способствует активному поверхностному воздействию моющих растворов. Давление струи должно обеспечивать проникновение жидкости в поверхностный слой отложений. Струя моющего раствора при этом не должна создавать брызг, так как брызги при отрыве от поверхности приобретают электрический заряд. В связи с этим количество одновременно действующих струй в резервуаре ограничено. Также необходимо ограничивать температуру моющих растворов или промывочной воды, так как при температурах более + 60 °С увеличивается напряженность электростатического поля. На практике зафиксированы случаи взрыва из-за искрового разряда статического электричества в газопаровом пространстве при очистке ёмкостей от остатков нефтепродуктов горячей водой [48].

2.3. Технические моющие средства и их компоненты

Техническое моющее средство, которое будут использовать при очистке, должно быть нетоксично для тех, кто обрабатывает ёмкость, а также не должно загрязнять окружающую среду.

Для эффективной очистки используют детергенты — вещества, помогающие отмывать что-либо от грязи. Наиболее распространены три вида детергентов: мыло, стиральный порошок и шампунь. Современные ТМС должны иметь удобную упаковку и форму выпуска, предотвращать процессы коррозии и обеспечивать высокое качество очистки, соответствующее ГОСТ 1510-84 [7].

Для вышеперечисленных требований в состав ТМС могут входить:

– поверхностно-активные вещества, то есть вещества, уменьшающие

поверхностное натяжение воды и способствующие тем самым проникновению воды в поры и между волокнами;

– вещества, изменяющие щелочность среды или влияющие на работу и стабильность других компонентов;

– отдушки;

– энзимы – биологические ферменты, переваривающие белковые загрязнения;

– кислоты для очистки от ржавчины;

– абразивы, чтобы отполировывать поверхность;

– материалы, удерживающие грязь во взвешенном состоянии;

– окислители и щёлочи для разрушения органических соединений;

– компоненты, увеличивающие или уменьшающие вязкость раствора;

– смягчители воды;

– противовспенивающие компоненты;

– консерванты, предотвращающие порчу других компонентов;

– ингибиторы коррозии, противостоящие процессам окисления железа;

– компоненты, снижающие вред для кожи.

Свойства технических моющих средств в значительной степени определяются свойствами входящих в них компонентов. Подбор компонентов определяется исходя из назначения технического моющего средства. Даже если отмывается один и тот же тип поверхности, то в зависимости от условий проведения очистки требуются разные средства.

Каждый компонент ТМС выполняет определенную роль в сложном механизме процесса очистки поверхности, при этом основную роль играют поверхностно-активные вещества, а также соединения, улучшающие моющий эффект. Довольно часто в состав ТМС включают метасиликат натрия (жидкое стекло), карбонат натрия (кальцинированная сода), дихромат калия, различные ингибиторы коррозии.

Важным параметром для эффективной очистки является щелочность моющего раствора. Так, максимальный моющий эффект технического моющего средства по отношению к загрязнениям органического характера достигается при $pH > 11,5$ [49]. Для обеспечения такого уровня щелочности в моющее средство часто вводят смесь из кальцинированной соды, тринатрийфосфата и жидкого стекла. В то же время наиболее высокий эффект по нейтрализации жирных кислот обеспечивается не при общей высокой щелочности раствора ТМС, а при $pH > 8,5$ в условиях карбонатной (активной) щелочности раствора.

Кальцинированная сода, кроме щелочного эффекта, вследствие гидролиза, оказывает влияние на эмульгирующую способность моющего средства и повышает стабильность получаемых при этом суспензий. Жидкое стекло способствует эмульгированию и коагуляции загрязнений твердого характера, не допуская их осаждения на очищенной поверхности.

Компоненты на основе фосфатов способствуют измельчению крупных частиц загрязнений в процессе очистки, а также препятствуют образованию нерастворимых солей кальция и магния, что позволяет использовать в процессе очистки жесткую воду.

Все поверхностно-активные вещества в составе ТМС способствуют понижению поверхностного и межфазового натяжения, повышают диспергирующий эффект, улучшают смачивание поверхности и играют роль пенообразователей. Количество добавляемых поверхностно-активных веществ зависит от их химической природы, характера загрязнений, режима использования и других факторов, которые должны учитываться при подборе конкретного технического моющего средства. Существуют рекомендации по оптимальному их содержанию. Так, наибольший моющий эффект для ТМС проявляется при концентрации в нём поверхностно-активных веществ в пределах 4 – 8 г/л, а по смачивающему эффекту – 2 – 6 г/л.

Основными требованиями, которым должна удовлетворять моющая композиция, являются:

- эффективность;

- экономичность;
- отсутствие токсичных элементов, либо их быстрое разложение.

При очистке резервуаров от нефтепродуктов раствором ТМС образуется неустойчивая эмульсия, распадающаяся на водную и органическую фазу. Органическая фаза должна утилизироваться или идти на переработку, а водный раствор моющего средства мог бы использоваться многократно, что обеспечивает полную очистку и замкнутый цикл работы.

Известны многочисленные моющие средства различного происхождения, использующие поверхностно-активные вещества (Патенты РФ: 2135304, 2170630, 2166111, 2134719, 2195479, 2236443).

Однако, моющие средства с известными поверхностно-активными веществами, обладая хорошим очищающим действием к определенному типу загрязнений, например, к смазкам, оказываются менее эффективными при использовании их в очистке по замкнутому циклу в трубопроводных системах. Для улучшения очистки требуется повышение концентрации поверхностно-активных веществ в составе ТМС, что приводит к повышенному пенообразованию, затрудняет технологический процесс и не даёт достичь планируемого результата.

2.4. Модульная промывочная установка для очистки резервуаров

2.4.1. Характеристика модульных промывочных установок

Существенно упростить и удешевить процесс очистки можно с помощью модульных промывочных установок (рисунок 3) и специальных технических моющих средств, способных за счет снижения поверхностного натяжения

проникать между нефтяным загрязнением и стенкой резервуара, создавая при этом расклинивающий эффект [43].

Эксплуатация модульной передвижной промывочной установки экономически выгодна, технология является ресурсосберегающей и экологически безопасной, и в целом представляет собой хорошее рационализаторское решение по сравнению с громоздкими и неэффективными очистными сооружениями промывочно-пропарочных станций и пунктов.

1. Безопасность эксплуатации достигается за счет конструктивных и технологических решений.

2. Экологическая безопасность, достигается за счет:

– отсутствия стоков, содержащих нефтепродукты;

– замкнутого цикла очистки;

– полного сбора смытых нефтеостатков для дальнейшего использования в качестве топлива.

3. Мобильность достигается за счет возможности транспортировки установки на автомобильных и железнодорожных платформах, судах и без дополнительных согласований.

4. Экономическая эффективность достигается за счет: сокращения эксплуатационных расходов на пар, электроэнергию, воду; отсутствия затрат на обслуживание очистных сооружений и самих сооружений; отсутствия специального дегазационного оборудования; сокращения капитальных затрат при организации пункта промывки; сокращения времени на промывку одной цистерны до получаса; минимального объема моющего состава; полного сбора смытых нефтеостатков, пригодных для использования и продажи.

5. Компактность использования МПУ достигается за счет сокращения занимаемых производственных площадей в среднем в 5 раз.

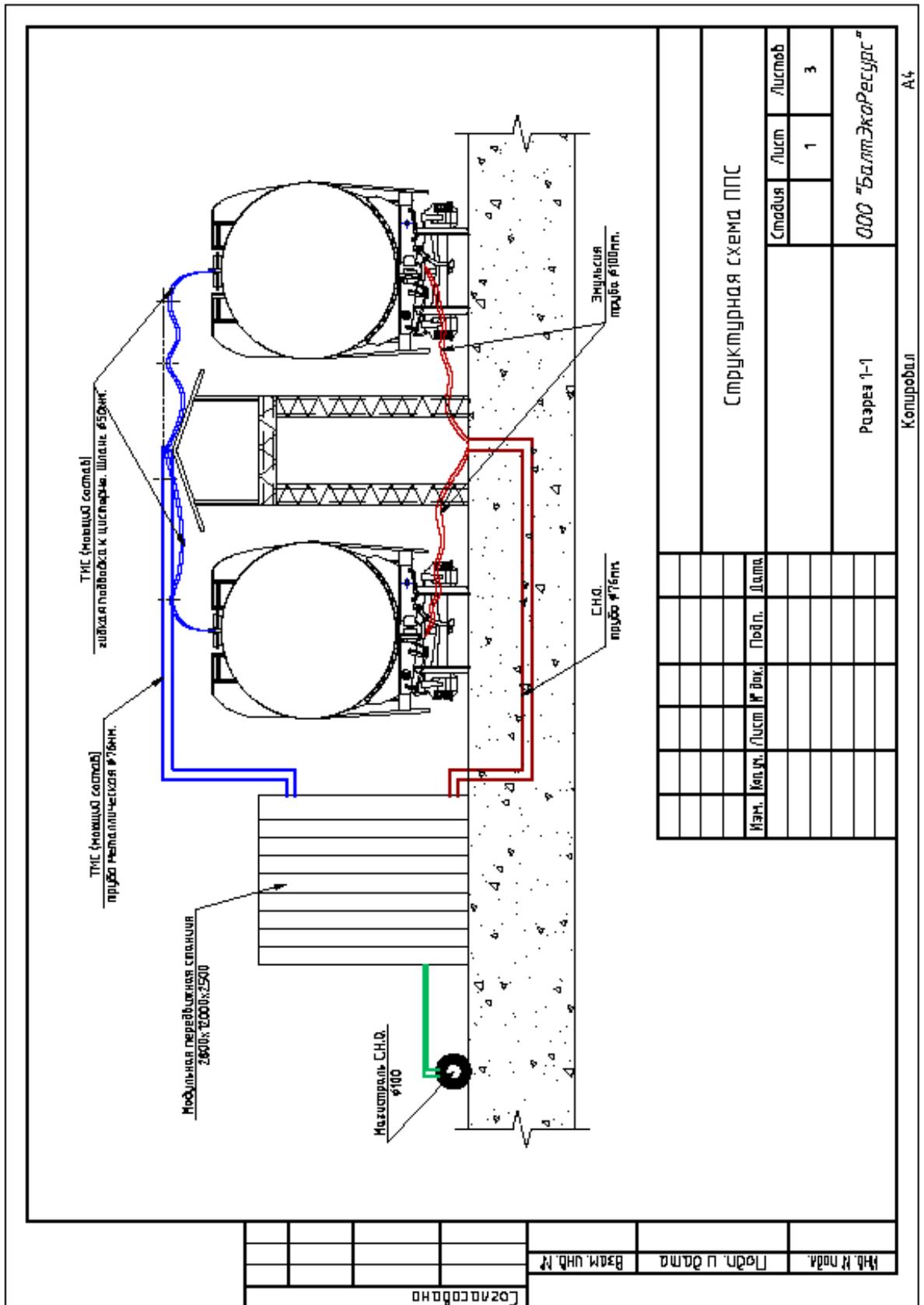


Рисунок 3 – Схема промывочного пункта с модульной промывочной установкой

Существуют следующие способы разрушения нефтяных эмульсий:

- воздействие магнитного поля;
- гравитационное отстаивание;
- температурное воздействие;
- внутритрубная деэмульгация;
- фильтрация;
- электрическое воздействие;
- разделение в поле центробежных сил;

Гравитационное отстаивание применяют при высокой обводненности смытых нефтепродуктов, которое осуществляется путем гравитационного осаждения диспергированных капель технического моющего средства. В модульной промывочной установке используются технологические отстойники непрерывного действия [50, 51, 52, 53, 54]. Отделение технического моющего средства от нефтепродукта происходит при непрерывном в процессе очистки прохождении обрабатываемой эмульсии через отстойные резервуары. В зависимости от конструкции сборных емкостей модульной промывочной установки и расположения сепарационных устройств движение жидкости в них проходит или в горизонтальном, или в вертикальном направлении (рисунок 4). Такая система позволяет обеспечить высокую степень разделения.

Разделитель позволяет решить две основные задачи: отделить жидкие среды друг от друга и отделить от них твердые частицы [55].

Конструкция разделителя типа «бутерброд», в котором рифлеными пластинами зажаты теплопроводящие трубки, обеспечивает на 20-25% большую скорость расслоения эмульсии и отделения взвешенных частиц, т.е. тем самым ускоряет процесс очистки резервуара в целом. В теплопроводящих трубках находится или горячая вода или пар.

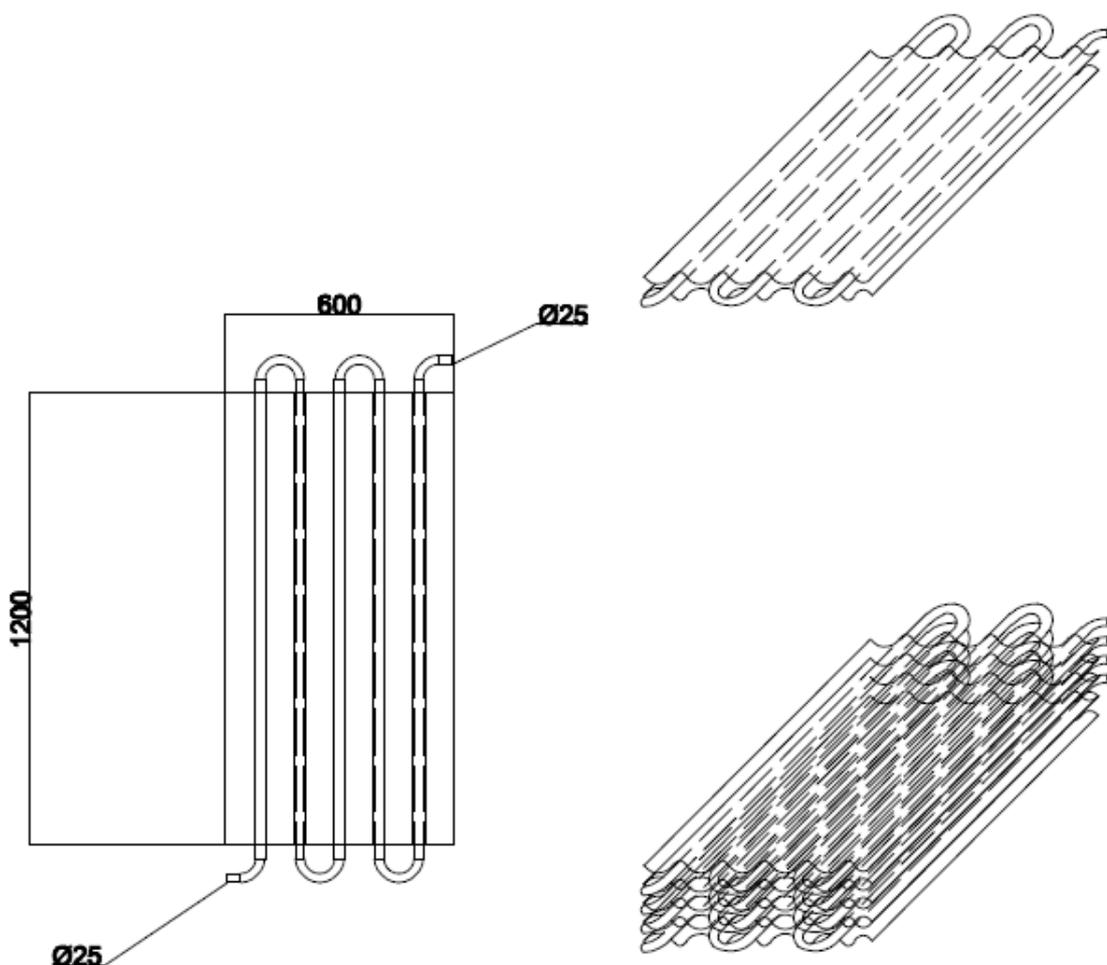


Рисунок 4 – Пластинчатый разделитель для МПУ

Накопительные резервуары МПУ представляют собой каскадный отстойник, состоящий из трех секций (рисунки 5, 6, 7), в которых смытая эмульсия водной моющей композиции и смытых нефтеостатков постепенно отделяются друг от друга. Чистый моющий раствор отбирается снизу ёмкости, а чистый нефтепродукт отбирается сверху емкости через переливной клапан и удаляется по трубопроводу в отдельную сборную ёмкость (ж/д цистерну).



Рисунок 5 – Отстойный резервуар с только что смытыми нефтеостатками



Рисунок 6 – Отстойный резервуар с чистым нефтепродуктом



Рисунок 7 – Отстойный резервуар с чистым моющим раствором

Для того, чтобы воздействие на эмульсию было эффективным, во время отстаивания её необходимо подогреть до температуры $+ 45 - +60$ °С. При повышении температуры падает прочность слоев эмульсатора на поверхности капель, что способствует их объединению. Повышение температуры способствует быстрому расслоению эмульсии, поскольку вязкость отложений снижается, а разница плотности нефтепродуктов и воды растёт. Сам нагрев эмульсии производится в ёмкостях трубчатыми теплообменниками [56].

Существует большое количество высокоэффективных деэмульгирующих технических моющих средств для обезвоживания водонефтяных эмульсий в нефтяной промышленности на основе оксиэтилированного алкилфенола и тримеров пропилена [57], продуктов оксиалкилирования, метил сульфатом и метилдиэтилалкоксиметил аммония [58], алкансульфоната натрия и алкилбензосульфоната кальция [59], блоксополимера оксида этилена и пропилена, азотсодержащих соединений [60], а также глутарового альдегида [61], которые, как правило, синергетическим эффектом [62].

Любое органическое вещество, обладающее поверхностно-активными свойствами, может с определенной эффективностью использоваться как моющее средство деэмульгатор.

Механизм работы ТМС в качестве деэмульгаторов принято рассматривать с двух позиций [57]:

- физическая, предполагает протекание физической адсорбции молекул моющего средства на коллоидных частицах, так как разрыхляющее воздействие моющих средств на межфазный слой способствует вытеснению частиц стабилизатора в ту или иную фазу;

- химическая, предполагает преобладающую роль химического поглощения компонентов защитного слоя молекул моющими средствами как деэмульгаторами с образованием прочных химических связей, в результате чего у природных стабилизаторов нефтепродукта пропадает способность эмульгировать воду.

Согласно общепринятой в настоящее время теории, разработанной под руководством П.А. Ребиндера [57], при введении поверхностно-активного вещества в нефтяную эмульсию на границе раздела воды и нефти происходят следующие процессы:

- поверхностно-активные вещества, обладая большей поверхностной активностью, вытесняют природные стабилизаторы с поверхности раздела фаз, адсорбируясь на коллоидных и грубодисперсных частицах природных стабилизаторов нефтяных эмульсий;

- молекулы моющих средств улучшают смачиваемость, что способствует переходу частиц с границы раздела в объём либо водной, либо нефтяной фазы, таким образом, происходит сепарация эмульсии.

В результате процесс разрушения нефтяных эмульсий является по большей части физическим, чем химическим и зависит от:

- температуры, времени и интенсивности перемешивания нефтяной эмульсии с моющим средством в качестве деэмульгатора;

- типа применяемого моющего средства, его коллоидно-химических свойств и удельного расхода;

- свойств защитных слоев и компонентного состава природных стабилизаторов.

Технологический эффект применения технических моющих средств при очистке железнодорожных цистерн заключается в обеспечении полного и быстрого отделения моющего средства от загрязнений при его минимальном расходе.

Чаще всего подбор оптимального эффективного моющего средства для обработки конкретной водонефтяной эмульсии проводят опытным путём [63], так как в зависимости от технологии подготовки железнодорожных цистерн, наличия и количества отложений, их физико-химических свойств и обводненности, наличия механических примесей и других факторов, состав технического моющего средства может быть разным.

На предлагаемых нами пунктах промывки нашел применение метод предотвращения образования стойких эмульсий [42, 55, 56]. Сущность метода заключается в избытке воды, образовавшейся в процессе отмывки, что приводит к переходу остатков смываемого нефтепродукта из одной структуры потока в другую. Вязкость образовавшейся прямой эмульсии в десятки и сотни раз меньше вязкости остатков смытого нефтепродукта, получившаяся эмульсия нестойкая, что создает хорошие условия для выделения водной фазы.

Метод очистки с использованием технических моющих средств предполагает улучшение качества очистки, значительное сокращение потребления воды за счет рециркуляции моющего состава, многократное снижение вязкости смытых нефтеостатков позволяет существенно сократить время расслоения эмульсии, что не только обеспечивает полный сбор СНО, но и в ряде случаев, повышает его качество.

2.4.2. Аппараты, применяемые в модульной промывочной установке для обезвоживания смываемого нефтепродукта

Под воздействием магнитного поля в движущейся жидкости происходит разрушение агрегатов, состоящих из ферромагнитных субмикронных микрочастиц соединений железа, находящихся при концентрации 10 - 100 г/т в нефти и попутной воде. В каждом агрегате находится от нескольких сотен до нескольких тысяч микрочастиц, поэтому разрушение агрегатов приводит к резкому увеличению (от ста до тысячи раз) концентрации центров кристаллизации парафинов и солей и формированию на поверхности ферромагнитных частиц пузырьков газа микронных размеров [64].

В результате разрушения агрегатов кристаллы парафина выпадают в виде тонкодисперсной устойчивой взвеси, а скорость роста отложений снижается пропорционально уменьшению средних размеров кристаллов парафина, выпавших совместно со смолами и асфальтенами в твердую фазу.

Применяемая в МПУ установка УМП – 325 – 005 (производится по ТУ 39 - 80400 - 007 - 99), состоит из блока управления, расположенного в металлическом корпусе, и соединенного с ним внешнего индуктора с сердечником (рисунки 8, 9), расположенным в трубопроводе. Поток проходящей жидкости обрабатывается переменным магнитным полем с импульсным изменением напряженности, направляемым поперек потока.

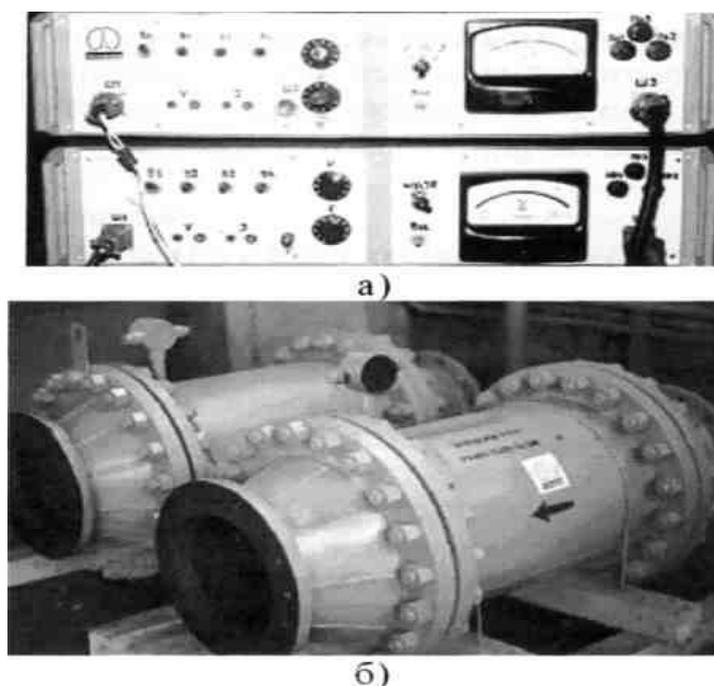


Рисунок 8 – Электромагнитная установка УМП-325-005

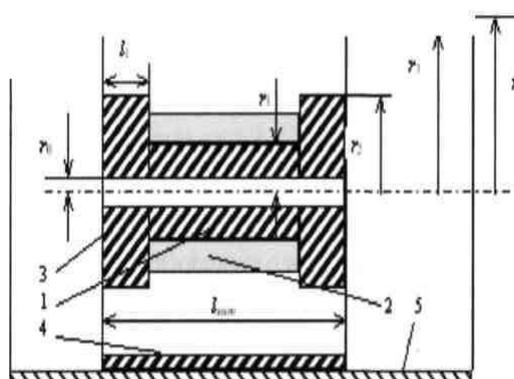


Рисунок 9 – Схема конструкции индуктора магнитной установки УМП

Индуктор состоит из центрального магнитопровода – 1, на который навита обмотка – 2, боковых магнитопроводов – 3 и магнитопровода – 4, примыкающего к внутренней стенке трубы – 5.

Электромагнит индуктора расположен непосредственно в потоке обрабатываемой жидкости и может создавать незначительные гидравлические сопротивления. При установке индуктор подключается с помощью высоковольтного бронированного кабеля к блоку управления при отключенном питании установки. Токоввод залит для герметизации полимерной композицией.

Магнитным полем обрабатывается водонефтяная эмульсия, входящая в технологические ёмкости модульной промывочной установки. Установка позволяет снизить время расслоения эмульсии на 10 - 20 %.

2.4.3. Технологический процесс очистки цистерн с помощью модульной промывочной установки

Принципиальная технологическая схема процесса отмывки железнодорожных цистерн с помощью модульной промывочной установки представлена на рисунке 10.

Технологический процесс состоит из следующих стадий:

1. Приготовление моющего раствора.

Перед подачей раствора в ёмкости Е1, Е2, Е3 необходимо проверить их состояние. Для этого открывают люки ёмкостей, осматривают внутреннюю поверхность. Люк закрывают, если ёмкости удовлетворяют следующим требованиям:

- отсутствие посторонних предметов;
- отсутствие загрязнений;
- отсутствие остатков моющего раствора

Через люк ёмкости Е3 заливают заранее приготовленный концентрированный раствор технического моющего средства. Концентрация моющего раствора составляет 3÷5%

После перемешивания необходимо измерить величину рН. рН-метром. Рабочий диапазон рН: 9,5÷10,5. Если рН не достигает рабочей величины, необходимо добавить концентрированный раствор ТМС, после чего повторить измерения рН. Добавлять компоненты пока концентрация раствора не достигнет значения из рабочего диапазона.

2. Нагрев моющего раствора

На данной стадии необходимо включить в работу все контрольно-измерительные приборы, а также подготовить к работе насосы и проточный индукционный нагреватель.

Открыть задвижки 1, 2, 4 для заполнения насоса Н2 ТМС (рисунок 11). При этом задвижка 3 закрыта. Включить в работу насос, при этом начнется циркуляция по схеме ЕЗ-Н2-Е3. Дождаться, когда насос выйдет на стабильный режим циркуляции.

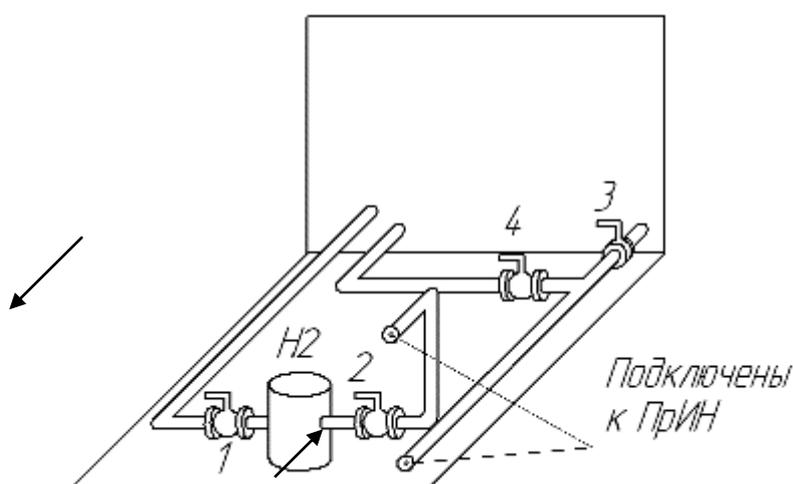


Рисунок 11 – Контур нагрева моющего раствора

Включить проточный индукционный нагреватель ПриН, начинается процесс нагрева моющего раствора. Температура раствора зависит от параметров окружающей среды и типа отмываемого нефтепродукта. Рабочие параметры моющего раствора приведены в таблице 1.

Контроль температуры моющего раствора осуществляется с помощью датчиков температуры.

По окончании нагрева моющего раствора до необходимой температуры необходимо подготовить контур подачи моющего раствора в цистерну насосом Н1 и откачки загрязнённого раствора из вагон-цистерны насосом Н4 в Е3.

Таблица 1 – Зависимость параметров моющего раствора и времени очистки от типа нефтепродукта

Тип нефтепродукта	Температура моющего раствора, °С		Время отмывки условной емкости не более, мин	
	Зима	Лето	Зима	Лето
Нефть	60	50	30	30
Мазут	60	50	30	30
Бензин	40	30	20	15
Дизельное топливо	50	30	20	15

Необходимо открыть краны 7, 10, при этом краны 5, 6, 9 должны быть закрыты (рисунок.12 - а).

Присоединить к цистерне сливное устройство, а также омывающее устройство. Закрыть кран 11 (рисунок11).

Открыть краны 12, 13. Убедиться, что количество шлама в шламоловушке ШЛ1 не превышает допустимого значения (рисунок 12-б). Включить контрольно-измерительные приборы и компрессор К1. Убедиться, что краны 16 и 17 закрыты.

3. Подготовка рабочих контуров

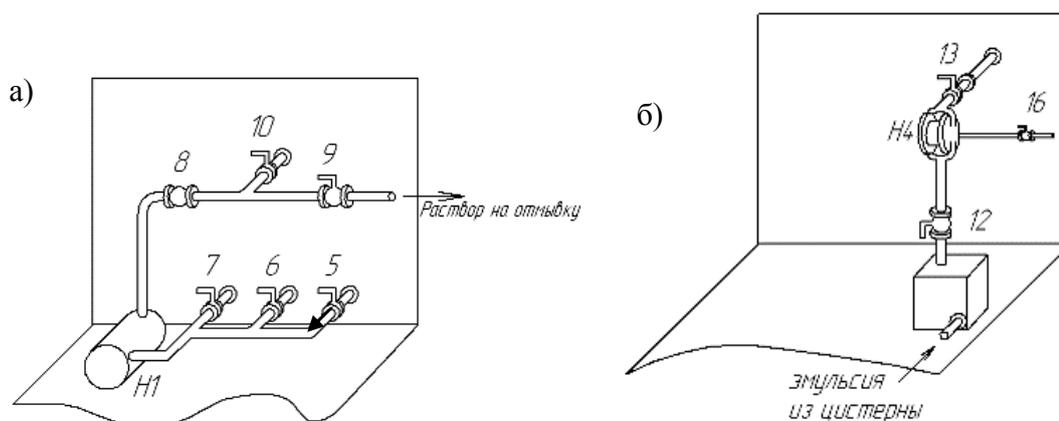


Рисунок 12 – а - Контур моющего раствора на отмывку; б – откачка эмульсии из цистерны

После заполнения насоса Н1 моющим раствором включить насос. Плавно открыть 9. Давление на линии нагнетания регулируется задвижкой 10.

4. Очистка цистерны

После включения насоса Н1 через насадки моечной машинки происходит разбрызгивание моющего раствора в цистерне. Сильная струя моющего раствора оказывает расклинивающий эффект между стенками цистерны и остатками нефтепродуктов. Образуется эмульсия нефтепродуктов в моющем растворе, которая собирается на дне цистерны.

Через 4-5 минут работы насоса Н1 цистерна заполнится достаточным количеством эмульсии для начала откачки. Необходимо включить в работу компрессор К1. Открывая кран 16, начать подачу рабочего воздуха от компрессора К1 в мембранный насос Н4. Насос Н4 начнёт откачивать эмульсию в ёмкость Е1 через магнитный разделитель МР1.

В ёмкости Е1 происходит расслоение эмульсии на раствор и нефтепродукт из-за разности плотностей. Более легкая фракция нефтепродуктов всплывает и через переливное окно попадает в сборник нефтепродуктов Е4, а моющий раствор через 5 снова попадает на отмывку цистерны.

Средняя длительность отмывки составляет 30 минут (таблица 1). После завершения отмывки остановить насос Н1, закрыть 9. Чтобы насос оставался заполненным, предусмотрен обратный клапан 8. Остатки раствора при этом сдвигаются в ёмкость Е1.

Открыть горловину люка и вынуть из цистерны промывочную машинку. Определить уровень остатка моющего раствора в цистерне. По мере полной откачки раствора из цистерны остановить компрессор К1 и насос Н4

Отсоединить от цистерны сливное устройство. На цистерну повесить табличку «Проветривание» и направить цистерну на просушку.

5. Откачка нефтепродуктов

Накапливающийся в Е4 нефтепродукт необходимо откачивать во внешний накопитель нефтепродуктов насосом Н3 (рисунок 13). Уровень в ёмкости Е-4 контролируется визуально. Для откачки нефтепродуктов из Е-4 необходимо:

Собрать временную схему откачки нефтепродукта (к внешнему фланцу трубопровода откачки нефтепродукта от насоса Н2 подсоединить резиноканевый рукав и направить во внешний накопитель нефтепродуктов (рисунок 11)).

Армату 15 закрыть. Открыть запорную арматуру 14. Заполнить насос Н3 и включить его в работу. Плавно открывать задвижку 15.

По окончании откачки нефтепродукта остановить насос Н-3. Закрыть арматуру 15

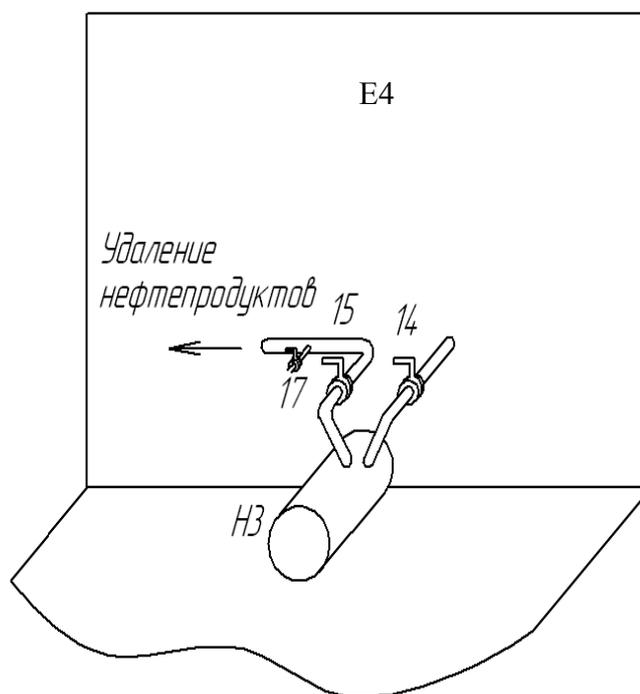


Рисунок 13 –Контур удаления нефтепродуктов

6. Подготовка к очистке следующих цистерн

Для обеспечения отмывки последующих цистерн необходимо:

Проверить уровень моющего раствора в Е1, Е2, Е3. Если уровень ниже 2 см. от уровня сливного окна, необходимо долить в Е1 воду до необходимого уровня;

Измерить показатель рН моющего раствора рН-метром. Если показатель рН менее 9,0 единиц, необходимо добавить в раствор ТМС ПАВ и довести рН до нормы.

Измерить температуру моющего раствора в ёмкости Е1, Е3. Если температура не соответствует требованиям, необходимо включить в работу контур подогрева моющего раствора до достижения требуемой температуры.

Проверить уровень нефтепродуктов в ёмкости Е4. При необходимости откачать во внешний накопитель.

2.5. Выводы по главе

1. Анализ литературных данных показал, что широко распространенную для очистки цистерн промывочно-пропарочную технологию характеризуют наличие большого количества обводненных нефтеостатков, шламовых бассейнов, фильтров для пропарки, нефтезагрязненного песка для засыпки проливов, обтирочной ветоши. Процесс очистки не является энергосберегающим и сопровождается выбросами летучих фракций углеводородов в воздух рабочей зоны и загрязнением нефтепродуктами водных объектов.

Альтернативным способом очистки цистерн является химико-механизированный. Он базируется на использовании технических моющих средств, включающих в себя поверхностно-активные вещества.

2. Поверхностно-активных веществ, используемых для очистки резервуаров, достаточно много, но, как показывает практика, далеко не все из них могут эффективно справляться с нефтяными загрязнениями, а также использоваться для очистки внутренних поверхностей емкостей по замкнутому циклу.

3. Модульная промывочная установка является мобильным комплексом для очистки цистерн, осуществляющим все этапы очистки в автоматизированном режиме. Технологию характеризуют компактность производственной площади, что положительно сказывается на тяжести трудового процесса; отсутствие высоких температур на рабочем месте промывальщика-пропарщика; герметичность процессов очистки, что снижает концентрации вредных веществ в воздухе рабочей зоны; отсутствие необходимости спуска внутрь цистерны для проведения дополнительной очистки; полный сбор смытых нефтеостатков; низкая энергозатратность.

ГЛАВА 3. Изучение, оценка и анализ факторов производственной среды и трудового процесса на рабочих местах промывальщиков-пропарщиков цистерн

3.1. Изучение и результаты оценки продолжительности смен и производственных операций

Для оценки факторов производственной среды была составлена фотография рабочего дня промывальщиков-пропарщиков, занятых подготовкой цистерн горячим способом под смену сорта перевозимого нефтепродукта или в ремонт. В производственном цикле наибольшее место занимают соединение вакуумного, паро- и водопроводного рукавов с трубопроводами для пропарки, промывки горячей водой, дегазации; контроль состояния оборудования, его регулировка и подсоединение; отключение подачи систем обеспечения; очистка от нефтепродуктов инструмента, инвентаря, сбор использованных обтирочных материалов; закрытие люков цистерн; уборка переходных мостиков.

Многие работодатели игнорируют указание Ведомственных норм технологического проектирования промывочно-пропарочных станций ВНТП-88 МПС СССР [8], в соответствии с которыми продолжительность смены промывальщиков-пропарщиков цистерн следует принимать равной 6 часам. Чаще продолжительность смены составляет 12 часов. В соответствии с процедурой АРМУТ [65] промывальщики-пропарщики имели класс условий труда 3.3, что затем обосновывало получение компенсации в виде сокращённого рабочего дня, но по результатам специальной оценки условий труда (далее – СОУТ) [66] присваивают класс 3.2, что не позволяет сократить рабочий день до 6 часов (36-часовой рабочей недели).

Чтобы более чётко определить воздействие вредных факторов и рамки их воздействия была составлена фотография рабочего дня [67] промывальщиков-

пропарщиков, занятых подготовкой цистерн горячим способом под смену сорта перевозимого нефтепродукта или ремонт (таблица 2).

В производственном цикле наибольшее место занимает подсоединение, уборка и контроль работы вакуумного, паро- и водопроводного оборудования для пропарки, промывки горячей водой, дегазации, а также выполнение работ со сливными приборами котла цистерны и загрузочными люками.

Установлено, что более 80% времени смены промывальщик-пропарщик осуществляет свою деятельность, сопровождающуюся физическими нагрузками, в неблагоприятных условиях при воздействии на него химического и виброакустического факторов, неблагоприятных микроклиматических параметров.

Таблица 2 – Фотография рабочего дня промывальщика-пропарщика цистерн ППС

Место работы	Хронометраж рабочего дня промывальщика-пропарщика		Трудовые обязанности	Характерные ОВПФ
	Время, мин	% от раб. дня		
1	2	3	4	5
Хозяйственные помещения	10	1,4	Приготовление к рабочей смене и подготовка полагающихся СИЗ и СКЗ	
У цистерны на эстакаде	30	4,2	Определение вида остатка ранее перевозившегося груза	химический, микроклимат
	360	50	Соединение вакуумного, паро- и водопроводного рукавов с трубопроводами для пропарки острым паром (120-130 °С), промывки горячей водой (80-90 °С), дегазации	химический, тяжесть трудового процесса, шум, микроклимат
Насосные подачи воды, пара, перекачки нефтепродуктов и производственных стоков	50	6,9	Контроль состояния оборудования, его регулировка и подсоединение	химический, тяжесть трудового процесса, освещенность, микроклимат, шум
У сливных приборов	50	6,9	Прочий мелкий ремонт	тяжесть трудового процесса, микроклимат, химический
Приём пищи и отдых	60	8,3	-	-
Территория организации	20	2,9	Вспомогательные функции	
По окончании основных работ на цистерне	60	8,3	Приведение в порядок своего участка эстакады, отключение подачи систем обеспечения; очистка от нефтепродуктов инструмента, инвентаря, сбор использованных обтирочных материалов;	химический, тяжесть трудового процесса, микроклимат
У цистерны	60	8,3	закрытие люков цистерн; уборка переходных мостиков	химический, тяжесть трудового процесса, микроклимат
По окончании работ	10	1,4	Привести в порядок или изъять СИЗ	
	10	1,4	Применить смывающие и обезвреживающие средства	
Всего	720	100		

3.2. Изучение и результаты воздействия вредных факторов

Так как пропарка в соответствии с принятым технологическим процессом идёт при температуре 130 °С (порог летучести многих легковоспламеняющихся газов и жидкостей: температура кипения бензина – 33 °С, бензола – 80,1 °С, ацетона – 56,1 °С, ксилола – от 138,3 °С, толуола – 110 °С, керосина – от 150 °С, уайт-спирита – 155 °С), в воздухе рабочей зоны промывальщика-пропарщика формируются высокие концентрации этих вредных веществ.

При пропаривании и дегазации фактические концентрации керосина и толуола превышают ПДК_{м.р.} в 1,7 раза и 1,2 раза соответственно, концентрации суммарных углеводородов соответствуют ПДК_{м.р.} При промывке фактические концентрации керосина, толуола и суммарных углеводородов соответствуют ПДК_{м.р.} Среднесменные концентрации керосина превышают ПДК_{с.с.} в 2,1 раза, толуола - в 3,4 раза, суммарных углеводородов соответствуют ПДК_{с.с.} Итоговый класс условий труда по химическому фактору на ППС оценен как вредный второй степени (3.2).

Результаты загрязнения воздуха рабочей зоны при на обработке цистерн только на крытых эстакадах, представленные в таблицах 3 и 4.

Таблица 3 – Значения максимально разовых концентраций химических веществ в рабочих зонах промывальщиков-пропарщиков цистерн

№ п/п	Операция	Название вещества	Величина ПДК м.р., мг/м ³	Фактическая величина концентрации м.р., мг/м ³	Класс условий труда
1	Пропарка	Керосин	600	1000	3.1
		Суммарные углеводороды	900	750	2
		Толуол	150	250	3.1
2	Промывка	Керосин	600	500	2
		Суммарные углеводороды	900	230	2
		Толуол	150	150	2
3	Дегазация	Керосин	600	750	3.1
		Суммарные углеводороды	900	450	2
		Толуол	150	180	3.1

Таблица 4 – Значения среднесменных концентраций химических веществ в рабочих зонах промывальщиков-пропарщиков цистерн

№ п/п	Название вещества	Величина ПДК с.с., мг/м ³	Фактическая величина концентрации с.с., мг/м ³	Класс условий труда
1	Керосин	300	630	3.1
2	Суммарные углеводороды	300	200	2
3	Толуол	50	170	3.2

Проблема заключается в том, что при проведении СОУТ большинство экспертов при оценке химического фактора проводят оценку по показателю суммарных углеводородов, от которого не всегда исходит наибольшая опасность, поэтому оценка реальной ситуации на рабочем месте становится субъективной. Обстоятельство узкости специальной оценки условий труда отмечают и другие эксперты [68, с.76]

Гигиеническая оценка параметров микроклимата при выполнении различных видов работ промывальщиками-пропарщиками, проведена для работ в закрытых производственных помещениях на эстакадах и у сливных приборов.

Результаты исследований выявили значительные превышения температуры воздуха и относительной влажности над нормативами, причём наибольшие значения относительной влажности достигались в зимний период, а температуры воздуха – в летний. ТНС-индекс при работе на эстакаде позволил установить класс условий труда вредный второй степени (3.2) в теплый период года и вредный первой степени (3.1) в холодный период года (таблица 5).

Таблица 5 – Гигиеническая оценка параметров микроклимата на рабочем месте промывальщика-пропарщика

№ п/п	Период года	Зона	Категория работ по тяжести труда	Температура воздуха, °С		Относительная влажность воздуха, %		Скорость движения воздуха, м/с		ТНС-индекс, °С		Класс условий труда
				допустимая	измеренная	допустимая	измеренная	допустимая	измеренная	допустимый	рассчитанный	
1.	Холодный	На эстакаде	Пб	19,1-22,0	26,3	15-60	82	< 0,4	0,37	19,5-23,9	24,2	3.1
		У сливных приборов	Пб	19,1-22,0	25,8	15-60	77	< 0,4	0,31	19,5-23,9	23,9	2
2.	Тёплый	На эстакаде	Пб	21,1-27,0	27,1	15-60	72	0,2-0,5	0,45	19,5-23,9	25,0	3.2
		У сливных приборов	Пб	21,1-27,0	26,9	15-60	65	0,2-0,5	0,35	19,5-23,9	23,9	2

Наибольшие значения шума были зафиксированы при работе дегазационного оборудования – до 89 дБА за операцию, время воздействия 120 мин., характер шума тональный, это позволило установить класс условий труда

как вредный первой степени (3.1). Результаты итоговых расчётов представлены на рисунке 14.

Результаты измерений		Рабочая таблица		Итоговая таблица	
Значение		Стандартная неопределенность	Расширенная неопределенность	Односторонняя расширенная неопределенность	
LEX,8h	80.3				
Эквивалентный уровень звука за рабочую смену	80.3	1.2	2.4	2	
Эквивалентный уровень звука за рабочую смену с учетом поправок на характер шума	84.7	1.2	2.4	2	
Фактическая продолжительность смены:		<input type="text" value="8"/>	часов.	<input type="button" value="Пересчитать"/>	
Добавлено операций:	4	Приборная составляющая неопределенности:	<input type="text" value="0,7"/>	Общее время воздействия:	480

Рисунок 14 – Расчёт эквивалентного уровня шума за смену по ГОСТ ISO 9612-2016

Для оценки уровня освещенности зрительная работа классифицируется как грубая. Искусственная освещенность на моечных и сливных эстакадах не соответствовала в большинстве точек измерений нормативу (100 лк), что при условии нахождения промывальщиков-пропарщиков на эстакадах более половины рабочей смены позволяет оценить условия труда как вредные первой степени (3.1).

При оценке тяжести трудового процесса установлено, что работа промывальщика требует проведения многократных операций по подключению и уборке насосного и вакуумного оборудования, спуска внутрь котла цистерны, открытия и закрытия технологических отверстий. Основной функционал и обязанности, указанные в [8, 18, 69] позволили получить следующие результаты (таблица 6). Обслуживание десятка цистерн одновременно, необходимость оценки состояния внутренних поверхностей ёмкостей требуют от пропарщиков постоянного перемещения в пространстве на протяжении 85% смены, что

соответствует классу 3.2. Количество наклонов корпуса при этом превышает норматив в 2,6 раза, что соответствует классу 3.1. Общая оценка тяжести труда, оценена как класс 3.2.

Таблица 6 – Оценка тяжести трудового процесса промывальщиков-пропарщиков цистерн в процессе исполнения основных должностных обязанностей

№ п/п	Критерии	Показатели тяжести трудового процесса							Общая оценка тяжести труда
		Физическая динамическая нагрузка, (кг * м)	Масса поднимаемого и перемещаемого груза вручную (кг)	Стереотипные рабочие движения (количество за смену)	Статическая нагрузка (кгс · с)	Рабочая поза	Наклоны корпуса	Перемещение в пространстве, км	
1.	Фактические уровни	38400	10	11250	74200	85 % стоя	256	3	3.2
2.	Допустимый уровень	До 46000	До 15	20000	До 100000	До 60 % стоя	100	До 8	
3.	Класс условий труда	2	2	2	2	3.2	3.1	1	

Общая оценка условий труда с учётом наличия трёх факторов с классом 3.2 (химический, микроклимат, тяжесть труда) позволила определить условия труда на рабочем месте промывальщика-пропарщика (таблица 7) как вредные третьей степени вредности (класс 3.3).

При оценке условий труда [70] на рабочем месте оператора модульной промывочной установки (далее - МПУ), установлено следующее. При функционировании МПУ все работы могут проводиться на открытой территории. В соответствии с регламентом специальной оценкой условий труда микроклимат на открытой территории не оценивается. При реализации новой технологии время пребывания на открытой территории сокращается ввиду однократности операции по очистке цистерны (30 мин.). Применение МПУ позволяет исключить нахождение промывальщика-пропарщика в закрытом объеме резервуара, исключает ручной сбор нефтеостатков и операцию неоднократного

подсоединения паропроводов, дегазационного оборудования. Оператор МПУ совершает меньше трудоемких операций по соединению или отсоединению оборудования и занимается в основном контролем работы автоматизированной системой очистки цистерн. В результате, тяжесть трудового процесса оценена как допустимая (класс 2).

Основным фактором, оказывающим негативное воздействие на условия труда, является химический фактор [71]. По результатам расчётов и измерений фактические концентрации керосина, толуола и суммарных углеводородов не превысили соответствующие предельно допустимые концентрации ПДК_{м.р.} и ПДК_{с.с.}, поэтому класс условий труда по химическому фактору оценивается как допустимый (класс 2).

Измерения уровней шума на рабочем месте оператора МПУ показали отсутствие превышения уровня звукового давления в октавных полосах частот и не превысили эквивалентное значение в 80 дБА за смену, условия труда оценены как допустимые (класс 2).

Таблица 7 – Гигиеническая оценка условий труда промывальщиков-пропарщиков цистерн и оператора МПУ

№ п/п	Род деятельности	Вредный производственный фактор					Итоговая оценка условий труда
		Химический	Микроклимат (закрытая эстакада)	Тяжесть трудового процесса	Шум	Освещенность	
1.	Промывальщик-пропарщик ППС	3.2	3.2	3.2	3.1	3.1	3.3
2.	Оператор МПУ	2	-	2	2	2	2

Индуктор электромагнитной установки УМП-325-005, предназначенной для обезвоживания смываемого нефтепродукта, создаёт магнитное поле в зазоре (поле) шириной не более 325 мм, т.е. воздействует только на протекающую через него жидкость. Установка подключается бронированным кабелем, находится в

отдельном технологическом помещении, где персонал не находится постоянно, поэтому негативного воздействия на промывальщика не оказывает.

Итоговый класс условий труда может быть оценен как допустимый (2).

3.3. Расчет и анализ индекса профессиональных заболеваний

При проведении апостериорной оценки индекса профессиональной заболеваемости, предусматривающей учет категории тяжести профессионального заболевания и категории частоты выявления профессионального заболевания, использовали Методические рекомендации «Оценка профессионального риска на химических производствах» и формулу, приведенную в них [72].

$$I_{пз} = 1 / (K_p * K_T) \quad (1)$$

где K_p и K_T – категория риска профессионального заболевания и категория тяжести профессионального заболевания соответственно.

Индекс профессионального заболевания учитывает [73], как вероятностную меру риска, так и степень тяжести профзаболевания в виде интегрального показателя, лежащего для одного профессионального заболевания в пределах от 0,06 до 1,0. При многофакторных воздействиях различных степеней вредности производственных факторов индекс $I_{пз}$ позволяет оценить, как каждое из профзаболеваний, так и их комбинацию.

Необходимость проведения таких расчетов можно подтвердить исследованиями ВНИИЖГ [74], которые показали, что промывальщики-пропарщики цистерн и представители других трудоемких профессий промывочно-пропарочных предприятий, расположенных в южных субъектах Российской Федерации, чаще болели и имели в 1,5-2 раза больше дней нетрудоспособности, чем работники станций, расположенных в средней полосе

России, что объясняется высокими температурами воздуха и, как следствие, большей испаряемостью углеводородов и поддержанием значительных концентраций вредных веществ в воздухе рабочей зоны.

В таком случае, задачи по минимизации испарений углеводородов, обеспечении герметичности процессов очистки являются очень важными, для этого подходит использование химико-механизированных способов очистки.

Такие нефтепродукты как бензин, мазут, нефть, керосин, минеральные масла, парафин и другие могут вызывать у работников экземы [75], дерматиты, пигментации, масляные угри и т.п. Признаками отравления летучими углеводородами являются головокружение и общая слабость. Раздражающим и аллергическим действием обладают бензин и его производные, толуол, уайт-спирит и другие нефтепродукты [76], поэтому работа промывальщика-пропарщика обусловлена риском возникновения таких профессиональных заболеваний, как бронхиальная астма, профессиональная экзема, аллергические заболевания, интоксикация острая и хроническая. Тяжесть трудового процесса может провоцировать радикулит и радикулопатии.

По итогам расчётов для промывочно-пропарочной технологии суммарный индекс профзаболевания $I_{пз}$ составил 0,60 (таблица 8). В соответствии с Р 2.2.1766-03 [77] такой $I_{пз}$ оценивается как очень высокий (непереносимый) риск.

Для химико-механизированных методов очистки суммарный индекс профзаболеваний $I_{пз}$ составил 0,38, что в соответствии с Р 2.2.1766-03 соответствует высокому риску, поэтому важным будет провести оценку риска и по другим направлениям. Вместе с тем, величина риска профзаболеваний у ХМТ в 1,6 раза меньше, чем риск у промывочно-пропарочной технологии.

На основании гигиенической оценки установлено, что химико-механизированная технология не способствует развитию у промывальщиков-пропарщиков тугоухости и радикулопатии ввиду допустимых условий труда по таким факторам как шум и тяжесть трудового процесса, а острая интоксикация не характерна для ХМТ ввиду герметичности всех технологических процессов.

Таблица 8 – Сводная таблица категорий риска и тяжести по видам профессиональных заболеваний для промывочно-пропарочной и химико-механизированной технологий

№ п/п	Форма профессионального заболевания	Категория риска	Средний коэффициент тяжести заболевания	И _{пз}	Технология	
					ППС	ХМТ
1.	Профессиональная Бронхиальная астма	3	4	0,08	+	+
2.	Радикулопатия пояснично-кресцового уровня	3	5	0,07	+	–
3.	Профессиональная экзема	3	4	0,08	+	+
4.	Сенсоневральная тугоухость	3	5	0,07	+	–
5.	Интоксикация острая	3	4	0,08	+	–
6.	Интоксикация хроническая	3	3	0,11	+	+
7.	Аллергические заболевания	3	3	0,11	+	+
8.	Суммарный И _{пз}		-		0,60	0,38

3.4. Расчет и анализ показателей риска на рабочем месте промывальщиков-пропарщиков

Только оценка фактических условий труда на рабочем месте позволяет корректно провести оценку условий труда и подобрать мероприятия по их улучшению [78, с. 54].

В качестве основных методов идентификации опасностей был проведен анализ информации об опасностях, результатах их воздействия на организм промывальщиков, наблюдение за опасностями в местах их идентификации, опрос работников, прогнозирование возможных сценариев возникновения нештатных ситуаций.

В качестве источников информации при идентификации опасностей использовались материалы гигиенических оценок условий труда, проводимых в соответствии с законодательством.

Результатом оценки риска на рабочем месте стала карта риска промывальщика-пропарщика и мероприятия по снижению уровней профессионального риска (таблицы 10 и 11).

Идентификация опасностей проведена в соответствии действующей нормативно-правовой документацией [79, 80, 81, 82, 83].

Анализ уровней опасностей был выполнен по [81] с использованием Метода Файна-Кинни, при котором риск определяется как произведение трех составляющих – вероятности возникновения угрозы на рабочем месте, частоты возникновения угрозы на рабочем месте, и степени тяжести последствий в том случае, если угроза осуществится. Проведение оценки таким способом позволяет классифицировать риски на 6 групп (таблица 9).

Профессиональные риски подразделяются в зависимости от источника их возникновения на связанные с вероятностью получения работником профессионального заболевания и связанные с вероятностью его травмирования.

На основе оценки степени тяжести и вероятности опасности здоровью работников профессиональные риски делятся на:

- допустимый (Р 4), когда уровень профессионального риска минимальный, а управление им заключается в контроле источников риска;

- прогнозируемый (Р 3), когда уровень профессионального риска определяется низкой вероятностью наступления опасных последствий для работников и не способствует возникновению измененного функционального состояния организма;

- повышенный (Р 2), когда уровень профессионального риска определяется высокой вероятностью наступления опасных последствий для работников в случае отсутствия мероприятий по управлению риском;

- недопустимый (Р 1), когда уровень профессионального риска, требует остановки деятельности и принятия незамедлительных мер по его снижению.

Таблица 9 – Величина профессионального риска и опасности производственного процесса

№ п/п	Рейтинг риска (опасности)	№ по рейтингу	Допустимый уровень, Δi
1	Экстремальный риск	6	более 37
2	Крайне высокий	5	от 31 до 36
3	Высокий	4	от 23 до 30
4	Средний	3	от 17 до 22
5	Малый	2	от 12 до 17
6	Пренебрежительно малый	1	менее и равно 12

В рамках такой оценки необходимо было выбрать коэффициенты, соответствующие частоте экспозиции опасности:

- постоянно – коэффициент 0,8;
- часто – коэффициент 0,6;
- от случая к случаю – коэффициент 0,5;
- нечасто – коэффициент 0,4;
- редко коэффициент 0,3;
- крайне редко коэффициент 0,2.

В соответствии с пунктом 3.8. Р 2.2.1766-03 [77] признаками тяжелого несчастного случая являются такие повреждения как: длительное расстройство здоровья с временной утратой трудоспособности (60 дней и свыше); потеря профессиональной трудоспособности 20 % и более; стойкая утрата трудоспособности (инвалидность), поэтому степень тяжести последствий для здоровья работника была соотнесена с классом условий труда по СОУТ и присвоен весовой коэффициент:

- смертельный исход (класс условий труда 4) – 6 баллов;
- стойкая утрата трудоспособности (класс условий труда 3.4) – 5 баллов;
- утрата трудоспособности не менее 60 дней (класс условий труда 3.3) – 4 балла;

- утрата трудоспособности менее 60 дней (класс условий труда 3.2) – 3 балла;
- мелкие травмы (класс условий труда 3.1) – 2-3 балла;
- выявленные несоответствия (класс условий труда 2) – 1-2 балла.

Таблица 10 – Карта оценки рисков на рабочем месте промывальщика-пропарщика цистерн ППС

Опасный или вредный фактор	Пункт по Приказу Минтруда РФ №438н	Степень тяжести воздействия	Вероятность опасности	Частота экспозиции	Уровень риска
Нарушения требований охраны труда на предприятии	35 – х)	2	2	0,6	2,4
Вредные факторы, включая результаты СОУТ	35 – ж), г), н)	3	2	0,6	3,6
Вредные факторы включая рез. Производственного контроля	35 – з), ж), г), л)	3	2	0,6	3,6
Риск несоблюдения ПБ работником с учетом чел. фактора	35 – ш), д), ж), г), в)	3	2	0,6	3,6
Риск аварий и отказов оборудования	35 – а), б), в), э)	2	1	0,6	1,2
Риск при осуществлении технологического процесса	35 – а), б), в), ю), э)	3	2	0,6	3,6
Тяжесть трудового процесса	35 – к)	3	2	0,6	3,6
Экологическая безопасность	35 – г), э)	2	2	0,6	2,4
Общий уровень риска на рабочем месте	Высокий				24
Опасность возникновения профессиональных заболеваний					0,60
Риск опасностей, связанных с профессиональной деятельностью (по отрасли)					0,85

Вероятность опасности травмирования была также разделена на шесть рейтинговых значений:

- верх высокая – 6 баллов;

- крайне вероятная – 5 баллов;
- вероятно – 4 балла;
- возможно – 3 балла;
- маловероятно – 2 балла;
- практически невероятно -1 балл.

Таблица 11 – Количественная характеристика риска на рабочем месте промывальщика-пропарщика цистерн и рекомендации по управлению риском

Опасный фактор	Цифровое значение вероятности	Уровень Риска	Меры по снижению
Нарушения требований охраны труда	2,4	Р3 (Прогнозируемый)	Регулярный контроль соблюдения требований законодательства в области охраны труда
Вредные факторы, включая результаты СОУТ	3,6	Р3 (Прогнозируемый)	Выполнение рекомендаций СОУТ, контроль за использованием СИЗ
Вредные факторы включая Производственный контроль	3,6	Р3 (Прогнозируемый)	Своевременное устранение замечаний надзорных органов, регулярный контроль условий труда
Риск несоблюдения ПБ работником (с учетом человеческого фактора)	3,6	Р3 (Прогнозируемый)	Инженерные методы ограничения воздействия вредных или опасных производственных факторов (в том числе за счет использования СКЗ, нанесения сигнальной разметки)
Риск аварий и отказов оборудования	1,2	Р4 (Допустимый)	Исключение опасных работ посредством изменения применяемых сырья, материалов или оборудования
Риск при осуществлении технологического процесса	3,6	Р3 (Прогнозируемый)	Исключение опасных работ на более безопасные посредством изменения применяемых сырья, материалов или оборудования
Тяжесть трудового процесса	3,6	Р3 (Прогнозируемый)	Соблюдение режима труда и отдыха
Экологическая безопасность	2,4	Р3 (Прогнозируемый)	Контроль соблюдения требований законодательства в области защиты окружающей среды
Общие риски на территории предприятия	0,85	Значительный	Весь комплекс мероприятий

Уровень риска, в соответствии с расчетами, приведенными в таблице 10, составил 24, что по таблице 9 позволили определить общий уровень риска на рабочем месте как «высокий» Анализ, проведенный в соответствии с [84] показал, что величина риска для отрасли ППС составляет 0,85.

В зависимости от рассчитанного коэффициента величины показателя риска и итоговой классификации профессионального риска были определены приоритеты относительно мер, которые необходимо принять для снижения или полного устранения риска утраты здоровья на рабочем месте, и составлен план мероприятий (таблица 11).

Приведенные меры могут быть дополнены в зависимости от конкретной обстановки на предприятии в рамках последовательной идентификации новых опасностей.

В тоже время была разработана карта оценки рисков при проведении работ по очистке цистерн химико-механизированным способом (таблица 12). Основным результатом расчётов стало определение уровня риска на рабочем месте равного 16,8, что в соответствии с таблицей 9 классифицирует риск как «малый».

Таблица 12 – Карта оценки рисков на рабочем месте промывальщика-пропарщика цистерн при проведении работ по очистке цистерн химико-механизированным способом

Опасный или вредный фактор	Пункт Приказа Минтруда РФ №438н	Степень тяжести воздействия	Вероятность опасности	Частота экспозиции	Уровень риска
Нарушения требований охраны труда на предприятии	35 – х)	2	2	0,6	2,4
Вредные факторы, включая результаты СОУТ	35 – ж), г), н)	1	2	0,6	1,2
Вредные факторы включая рез. Производственного контроля	35 – з), ж), г), л)	2	2	0,6	2,4
Риск несоблюдения ПБ работником с учетом чел. фактора	35 – ш), д), ж), г), в)	3	2	0,6	3,6
Риск аварий и отказов оборудования	35 – а), б), в), э)	2	1	0,6	1,2
Риск при осуществлении технологического процесса	35 – а), б), в), ю), э)	3	2	0,6	3,6
Тяжесть трудового процесса	35 – к)	1	2	0,6	1,2
Экологическая безопасность	35 – г), э)	1	2	0,6	1,2
Общий уровень риска на рабочем месте	Малый				16,8
Опасность возникновения профессиональных заболеваний					0,38
Риск опасностей, связанных с профессиональной деятельностью (по отрасли)					0,85

3.5. Расчет и оценка ингаляционного воздействия на промывальщиков-пропарщиков

Основой для математической модели оценки риска негативного ингаляционного воздействия химических веществ, содержащихся в воздухе

рабочей зоны промывальщиков-пропарщиков цистерн, стали рекомендации Мос МР 2.1.9.003 - 03 «Расчет доз при оценке риска многосредового воздействия химических веществ» [85].

При расчёте использовались усреднённые значения веса рабочих, объема поглощаемого воздуха и продолжительности экспозиции.

Проведен расчёт средней суточной потенциальной дозы ADD (I) (формула 2) для технологического процесса ППС и нового с использованием МПУ. Результаты расчетов и исходные данные для них приведены в таблицах 13 и 14.

$$ADD(I) = ((C_w * T_w * V_w * EF_w * ED_w) + (C_h * T_h * V_h * EF_h * ED_h)) / BW * AT * 365 \quad (2)$$

Таблица 13 – Усредненные данные для расчета средней суточной потенциальной дозы ADD (I) химических веществ

Параметр	Характеристика	Значение
I	величина поступления вещества в организм промывальщиков-пропарщиков, мг/кг, день	-
C_w на ППС	концентрация вещества в воздухе рабочей зоны на ППС (по ГН 2.2.5.3532-18)	Керосин – 630 мг/м ³
		Углеводороды алифатические – 200 мг/м ³
		Толуол – 170 мг/м ³
C_w на МПУ	концентрация вещества в воздухе рабочей зоны на МПУ (по ГН 2.2.5.3532-18)	Керосин – 37,8 мг/м ³
		Углеводороды алифатические – 60 мг/м ³
		Толуол – 47,1 мг/м ³
C_h	концентрация вещества в воздухе вне работы (по Р 2.1.10.1920-04)	Керосин – 0,01 мг/м ³
		Общие углеводороды - 0,071 мг/м ³
		Толуол – 0,4 мг/м ³
BW	Средняя масса тела работника	70 кг.
T_w	Время, проводимое рабочей зоны,	8 час/день
T_h	Время, проводимое рабочей зоны,	16 час/день
V_w	Скорость дыхания в рабочее время	1,25 м ³ /час
V_h	Скорость дыхания в не рабочее время	0,63 м ³ /час
EF_w	Частота воздействия веществ на работе	250 дней/год
EF_h	Частота воздействия веществ вне работы	365 дней/год
ED_w, ED_h	Продолжительность воздействия	30 лет
AT	Период усреднения экспозиции	30 лет

Произведена оценка средней суточной потенциальной дозы трёх основных химических веществ в воздухе рабочей зоны.

Для определения предельно допустимых концентраций в воздухе рабочей зоны и вне рабочего места воспользовались ГН 2.2.5.3532-18 [86] и Р 2.1.10.1920-04 [87] соответственно.

Референтные дозы искомых веществ были взяты из Методических рекомендаций МосМР 2.1.9.004-03 «Критерии оценки риска для здоровья населения» [88].

Характеристика риска развития неканцерогенных эффектов определена на основе расчета коэффициента опасности:

$$HQ = AC/RfC \quad (3)$$

где HQ – коэффициент опасности;

- AC – средняя концентрация, мг/м³;

- RfC – референтная (безопасная) концентрация, мг/м³

При HQ, меньшем или равном 1,0, риск вредных эффектов определяется как пренебрежимо малый. С увеличением HQ вероятность развития вредного воздействия на организм растёт.

Таблица 14 – Оценка неканцерогенного риска здоровью промывальщиков-пропарщиков

№ п/п	Название вещества	При промывочно-пропарочных операциях		При химико-механизированной очистке		Воздействие на орган
		ADD (I)	HQ	ADD (I)	HQ	
1	Керосин	61,65	0,72	3,7	0,04	печень
2	Суммарные углеводороды	19,58	0,23	5,9	0,07	глаза, почки, печень, ЦНС, органы дыхания
3	Толуол	16,69	1,18	4,7	0,33	ЦНС, развитие, органы дыхания

HQ – коэффициент опасности; ADD (I) – средняя суточная потенциальная доза, мг/кг*день.

По результатам расчетов коэффициентов опасности для наиболее характерных веществ установлено, что работа по очистке цистерн химико-механизированными методами имеет риск развития общетоксических эффектов в 4,8 раза ниже по сравнению с промывочно-пропарочной технологией.

В таблице 15 приведены основные показатели, характеризующие совокупные условия труда промывальщиков-пропарщиков, работающих по промывочно-пропарочной технологии и работающих по химико-механизированной технологии, которые свидетельствуют о значительном улучшении условий труда при замене технологии ППС на ХМТ. Показатель общего уровня риска на рабочем месте при использовании технологии ХМ снижается в 1,4 раза по сравнению с ППС.

Таблица 15 – Сравнительная оценка воздействия технологий очистки на условия труда промывальщиков-пропарщиков

Показатель		Технология	
		ППС	ХМТ
Производственные факторы	Химический	3.2	2
	Микроклимат	3.2	-
	Тяжесть трудового процесса	3.2	2
	Шум	3.1	2
	Освещенность	3.1	2
Итоговый класс условий труда		3.3	2
Суммарный индекс профессиональных заболеваний		0,60	0,38
Неканцерогенный риск HQ	Керосин	0,72	0,04
	Суммарные углеводороды	0,23	0,07
	Толуол	1,18	0,33
Общий уровень риска на рабочем месте		24 (высокий)	16,8 (малый)

3.6. Выводы по главе

1. Сравнительный анализ условий труда при осуществлении промывочно-пропарочного и химико-механизированного методов очистки позволил установить, что при работе на ППС условия труда классифицируются как вредные 3 степени вредности (3.3) за счет тяжести трудового процесса (3.2), загрязнения воздуха рабочей зоны (3.2), виброакустического фактора (3.1), работы в неблагоприятных микроклиматических условиях (3.2). Применение химико-механизированных методов очистки за счет изменения технологического процесса снижает тяжесть трудового процесса, интенсивность воздействия химического фактора, исключает воздействие виброакустического фактора, работу в условиях высокой влажности и температуры воздуха, что позволяет классифицировать условия труда как допустимые (2).

2. Использование промывочно-пропарочной технологии формирует вероятность возникновения таких профессиональных заболеваний как бронхиальная астма, аллергические заболевания, дерматиты различной этиологии, профессиональная экзема, хроническая интоксикация, радикулопатия пояснично-крестцового уровня, сенсоневральная тугоухость.

3. Внедрение новой химико-механизированной технологии позволяет снизить показатель общего уровня риска на рабочем месте при использовании технологии ХМ снижается в 1,4 раза, риск формирования профессиональных заболеваний в 1,6 раза по сравнению с промывочно-пропарочной технологией.

4. Итоговое сравнение свидетельствует о необходимости внедрения технологий химико-механизированной очистки в производство для улучшения условий труда промывальщиков-пропарщиков.

Глава 4. Мероприятия по улучшению условий труда и обеспечению безопасности технологических процессов при проведении очистки цистерн

С целью улучшения условий труда и увеличения степени очистки цистерн (для замены пропарочной технологии на эффективную химико-механизованную технологию) проведено исследование новых поверхностно-активных веществ, которые необходимы для включения в состав технического моющего средства, позволяющего качественно отмыть резервуар без применения специального дегазационного оборудования.

4.1. Поверхностно-активные вещества и методы их исследований

На первом этапе синтезированы новые поверхностно-активные вещества

Оксиды хинонов получали разложением эпоксидов аддуктов хинонов с циклопентадиеном по методике Курта Альдера и др. [89].

Вещества были синтезированы на кафедре «Молекулярной биотехнологии» Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета).

Инфракрасные спектры полученных соединений в тонком слое регистрировали с помощью спектрофотометра «ИКС-29» (ОАО ЛОМО Санкт-Петербург) в Санкт-Петербургском государственном технологическом институте, и с помощью спектрофотометра «Shimadzu IR-470» (Япония) в Российском научном центре «Прикладная химия» в Санкт-Петербурге. Область записи спектров $4200 - 400 \text{ см}^{-1}$.

Элементный микроанализ проводили с помощью анализатора «Hewlett-Packard 185B» (США) в Санкт-Петербургском государственном университете на

химическом факультете. Содержание кислорода в образцах вычисляли по разности между 100% и суммой процентного содержания остальных элементов.

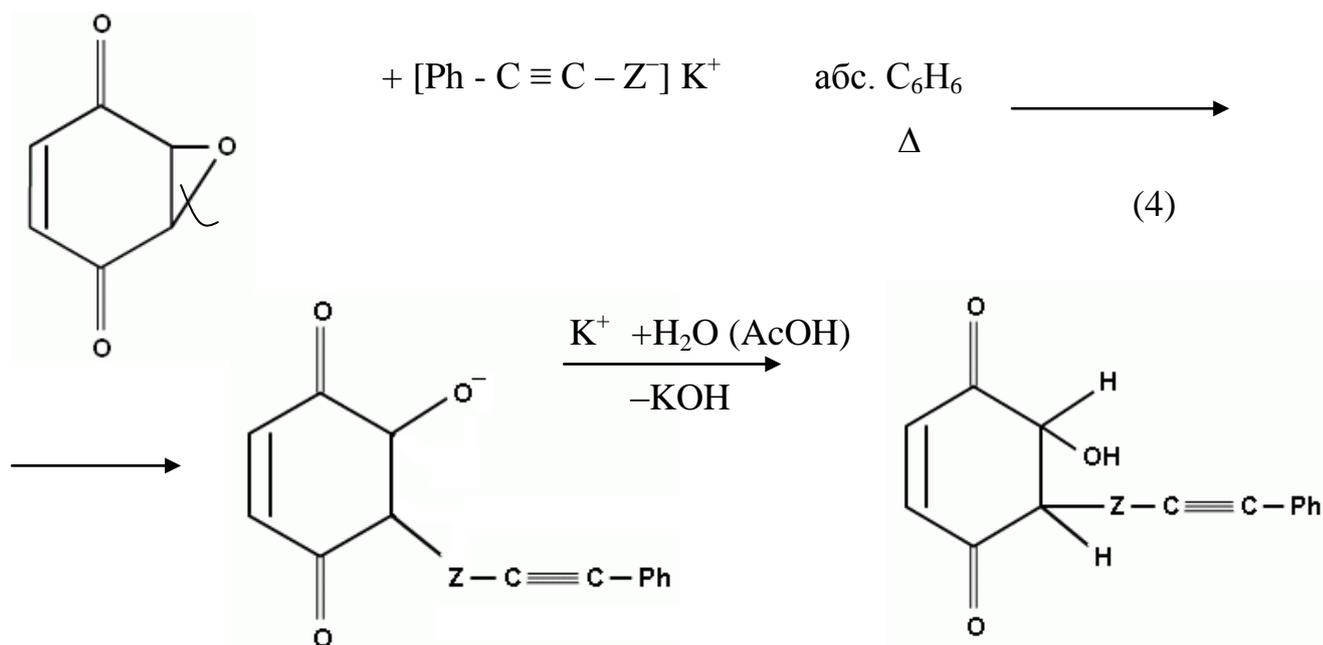
Контроль за прохождением реакций и чистотой химических соединений осуществляли методом тонкослойной хроматографии на пластинках «Silufol UV-254» (Чехия) с детектированием на ультрахемомоскопе «УЭППМ ЛФМТ» (Санкт-Петербург) или в эксикаторе парами йода.

Все представленные в работе эксперименты воспроизведены [89, 90, 91, 92, 93, 94]. Статистическую обработку экспериментальных результатов проводили по стандартной программе, с использованием общепринятых статистических методов [95, 96]. Все доверительные интервалы рассчитаны для вероятности Р 95%.

Результаты элементного микроанализа продуктов I и II (2,3-дигидро-2-гидрокси-3-фенилэтинилтио(селено)-1,4-бензохинонов (I, II)) представлены в таблице 16.

Таблица 16 – Физические характеристики и результаты элементного микроанализа продуктов I и II

№ соединения	Выход, %	Т. пл., °С	Растворители для кристаллизации	Цвет кристаллов	Элементный микроанализ		
					Вычислено, %	Брутто-формула	Найдено, %
I	73,6	260 (разл.)	Водный этанол	Светло-коричневые	C 65.10 H 3.90 S 12.42	C ₁₄ H ₁₀ O ₃ S	C 65.00, 65.03 H 3.88, 3.91 S 12.60, 12.94
II	55,7	250 (разл.)	Водный этанол	Тёмно-коричневые	C 55.10 H 3.30 Se 25.87	C ₁₄ H ₁₀ O ₃ Se	C 54.99; 55.02 H 3.30; 3.36 Se 25.98; 26.07



где для вещества I, Z = - S - ;

для вещества II, Z = - Se - .

Строение полученных продуктов I и II доказано анализом их инфракрасных спектров (таблица 17). Элементным микроанализом был подтвержден их качественный и количественный состав [97].

В инфракрасных спектрах на рисунках 15 и 16 обнаружены полосы валентных колебаний – OH и –C≡C– связей в областях 3300 - 3390 и 2100 – 2130 см⁻¹ соответственно.

Таблица 17 – Основные полосы поглощения в ИК - спектрах продуктов I и II

№ соединения	ν (–OH ассоциир.)	ν (=CH– в аренах)	ν (–C≡C–)	ν (>C=O)	ν (>C=C< а аренах)
I	3390 ср., шир.	3045 ср., резк.	2100 сл., резк.	1680 ср., резк.	1605 с., резк.
II	3300 ср., шир.	3030 ср., резк.	2130 сл., резк.	1665 с., резк.	1560 с., резк.

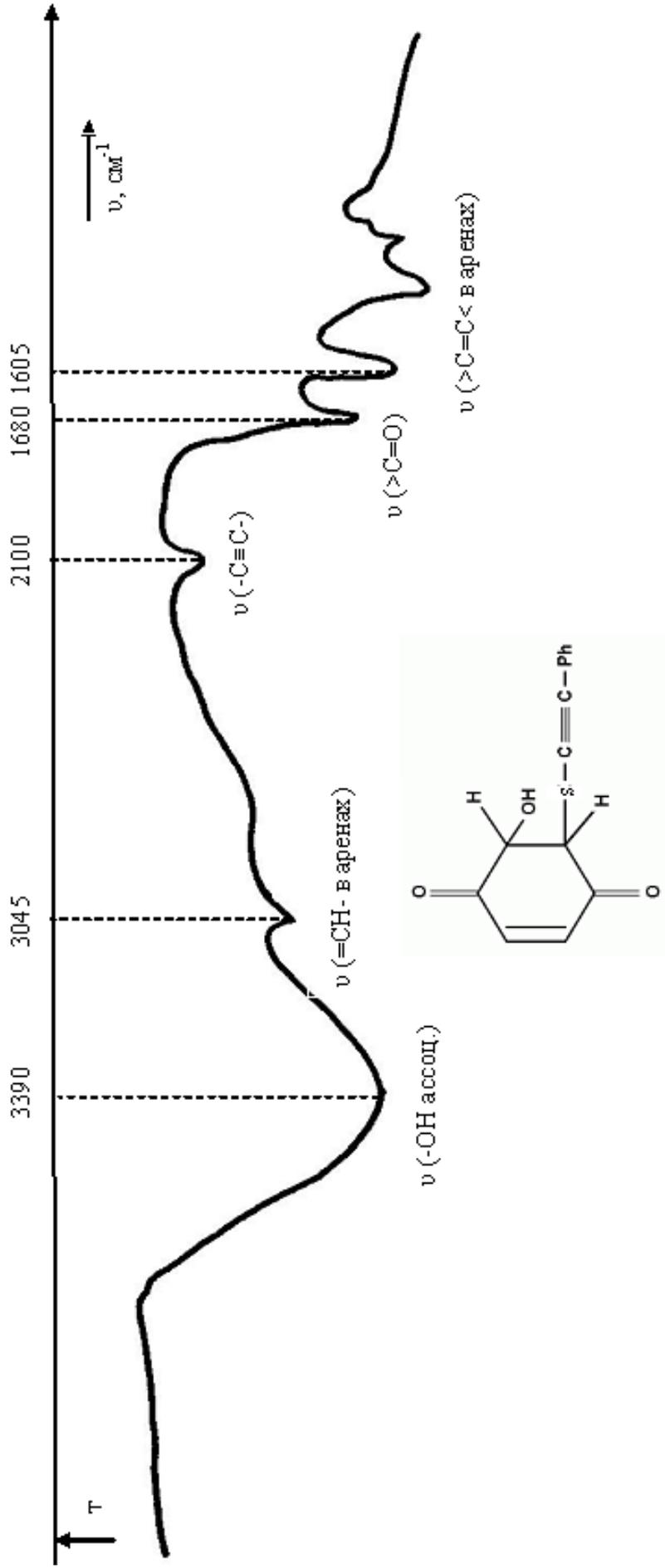


Рисунок 15 – ИК – спектр 2,3 – дигидро – 2 – гидрокси – 3 – фенилэтинилтио-1,4 – бензохинона (I)

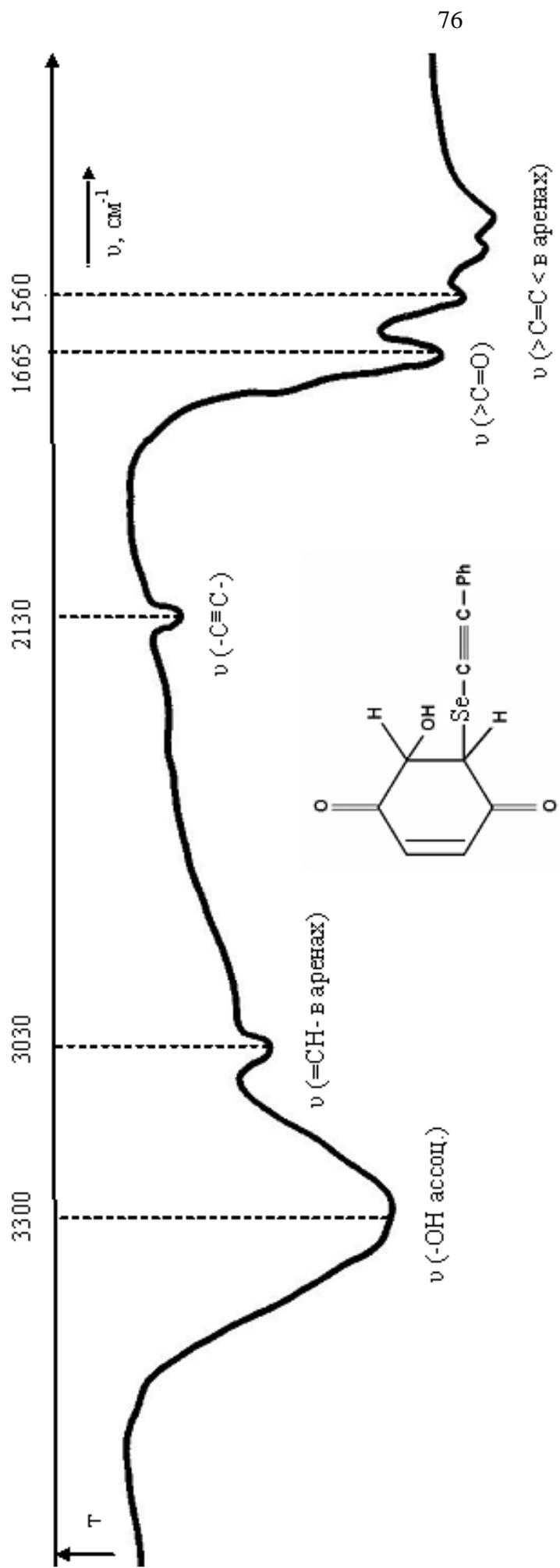


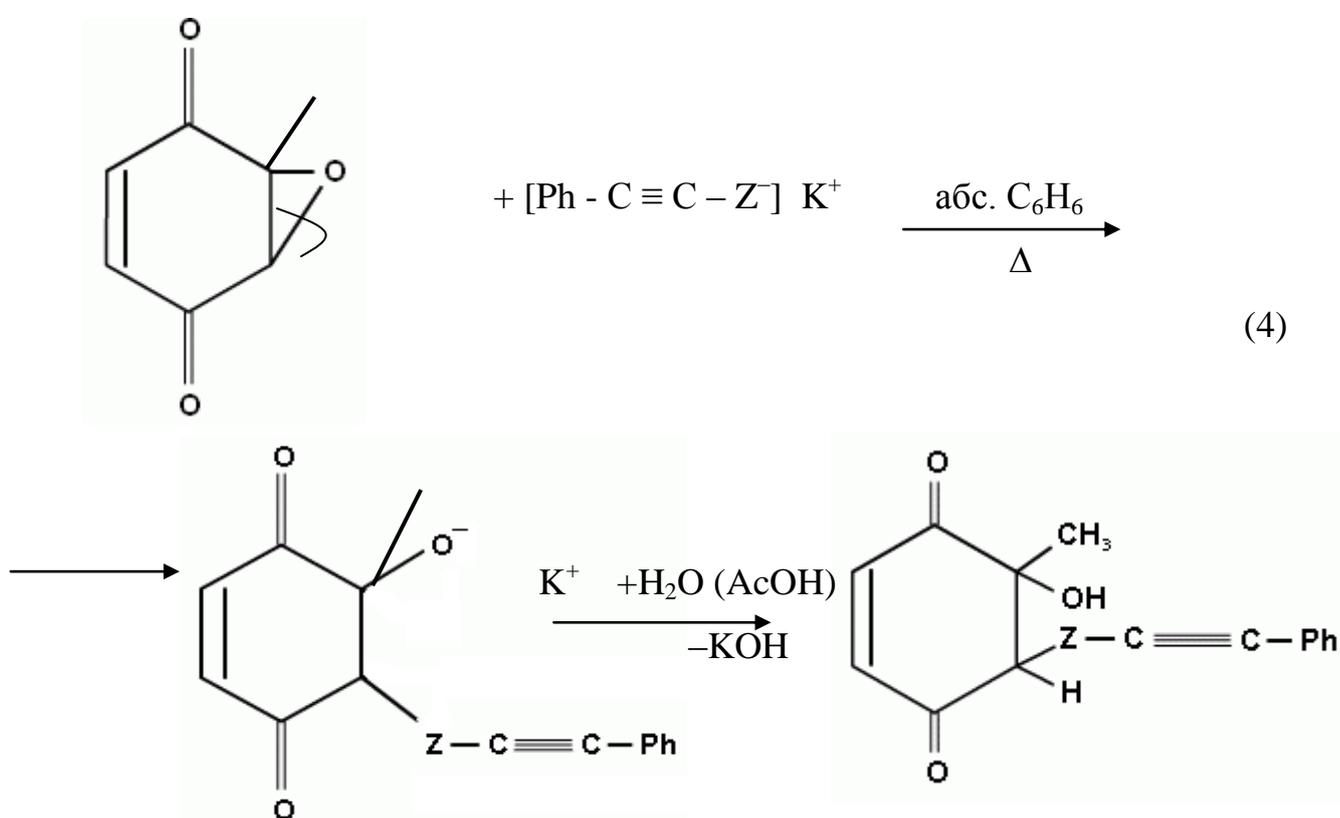
Рисунок 16 – ИК – спектр 2,3 – дигидро – 2 – гидрокси – 3 – фенилэтинилселено-1,4 – бензохинона (II)

Параметры 3-гидро-2-метил-2-гидрокси-3-фенилэтинилтио(селено)-1,4-бензохинонов (III, IV) представлены в таблице 18 [92, 93, 97].

Таблица 18 – Физические характеристики и результаты элементного микроанализа продуктов III и IV

№ соединения	Выход, %	Т. пл., °С	Растворители для кристаллизации	Цвет кристаллов	Элементный микроанализ		
					Вычислено, %	Брутто-формула	Найдено, %
III	55,1	290 (разл.)	Водный этанол	Светло-коричневые	C 66.16 H 4.44 S 11.77	C ₁₅ H ₁₂ O ₃ S	C 66.11, 66.19 H 4.43, 4.48 S 11.77, 11.85
IV	62,7	280 (разл.)	Водный этанол	Тёмно-коричневые	C 56.44 H 3.79 Se 24.73	C ₁₅ H ₁₂ O ₃ Se	C 56.38, 56.45 H 3.77, 3.79 Se 24.81, 24.84

В результате эксперимента было установлено (формула 4), что при взаимодействии оксида толухинона с ацетиленовыми тиолятами и селенолятами в инертной среде получают соответствующие 3 – гидро – 2 – метил – 2 – гидроксид – 3 – фенилэтинилтио (селено) – 1,4 – бензохиноны (III, IV):



где для вещества III, Z = - S - ;

для вещества IV, Z = - Se - .

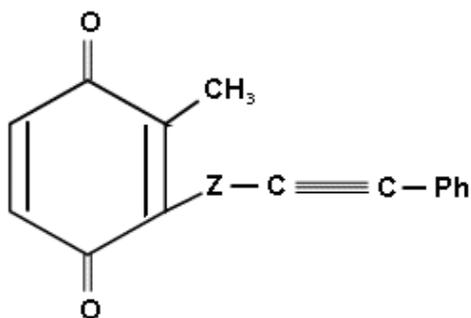
Строение полученных продуктов III и IV доказано анализом их инфракрасных спектров (таблица 19). Элементным микроанализом был подтвержден их качественный и количественный состав.

В инфракрасных спектрах (рисунки 17 и 18) обнаружены полосы валентных колебаний –ОН и –C≡C– связей в областях 3380 – 3390 и 2120 – 2150 см⁻¹ соответственно.

Таблица – 19 Основные полосы поглощения в ИК – спектрах продуктов III и IV

№ соединения	ν (–ОН ассоциир.)	ν (=CH– в аренах)	ν (–C≡C–)	ν (>C=O)	ν (>C=C< в аренах)
III	3390 ср., шир.	3050 ср., резк.	2150 сл., резк.	1720 с., резк.	1560 с., резк.
IV	3380 ср., шир.	3050 ср., резк.	2120 сл., резк.	1700 с., резк.	1550 с., резк.

Данные, полученные из инфракрасных спектров, исключают возможность образования 2-метил-3-фенилэтинилтио (селено)-1,4-бензохинонов (формула 5) – продуктов естественной деградации веществ III и IV (наличие в спектрах полос ν –ОН).



(5)

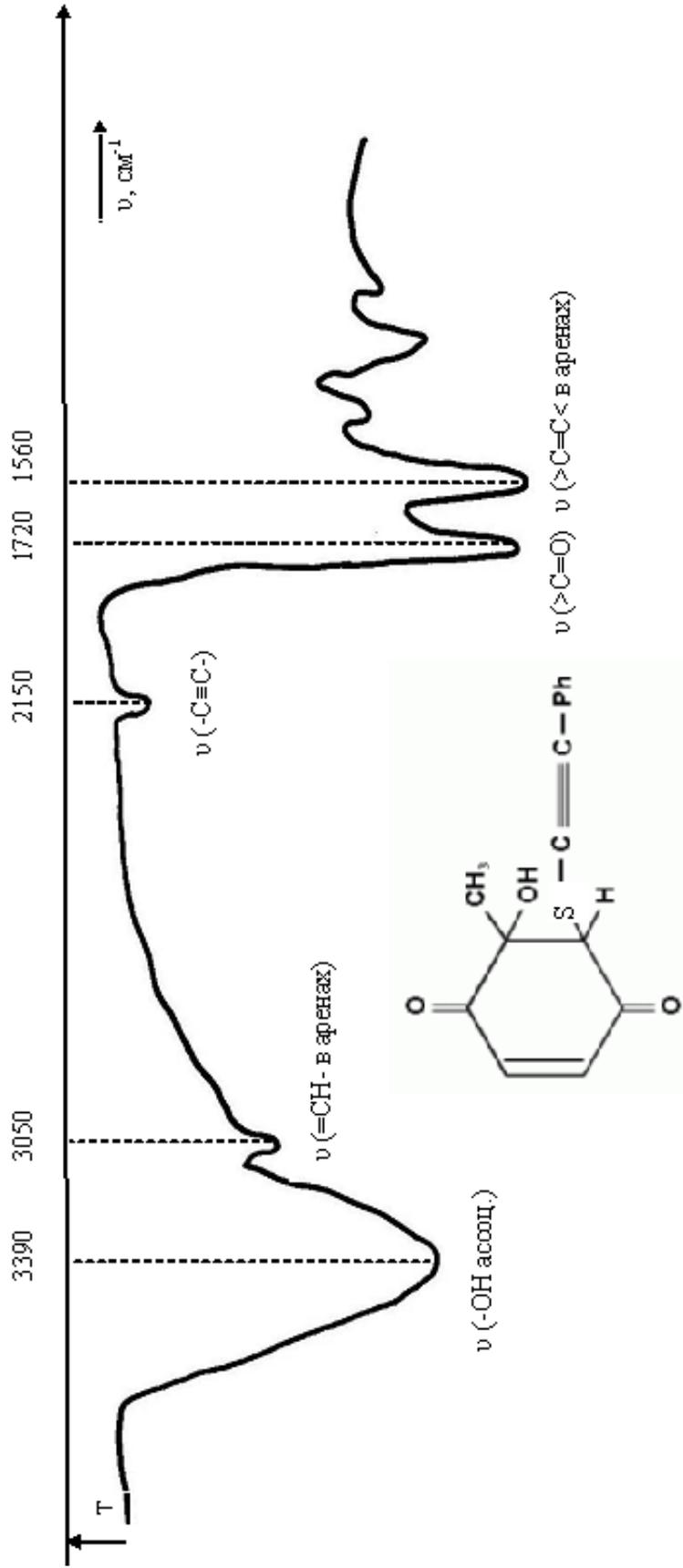


Рисунок 17 – ИК – спектр 3-гидро-2-метил-2-гидрокси-3-фенилэтинилтио-1,4-бензохинона (III).

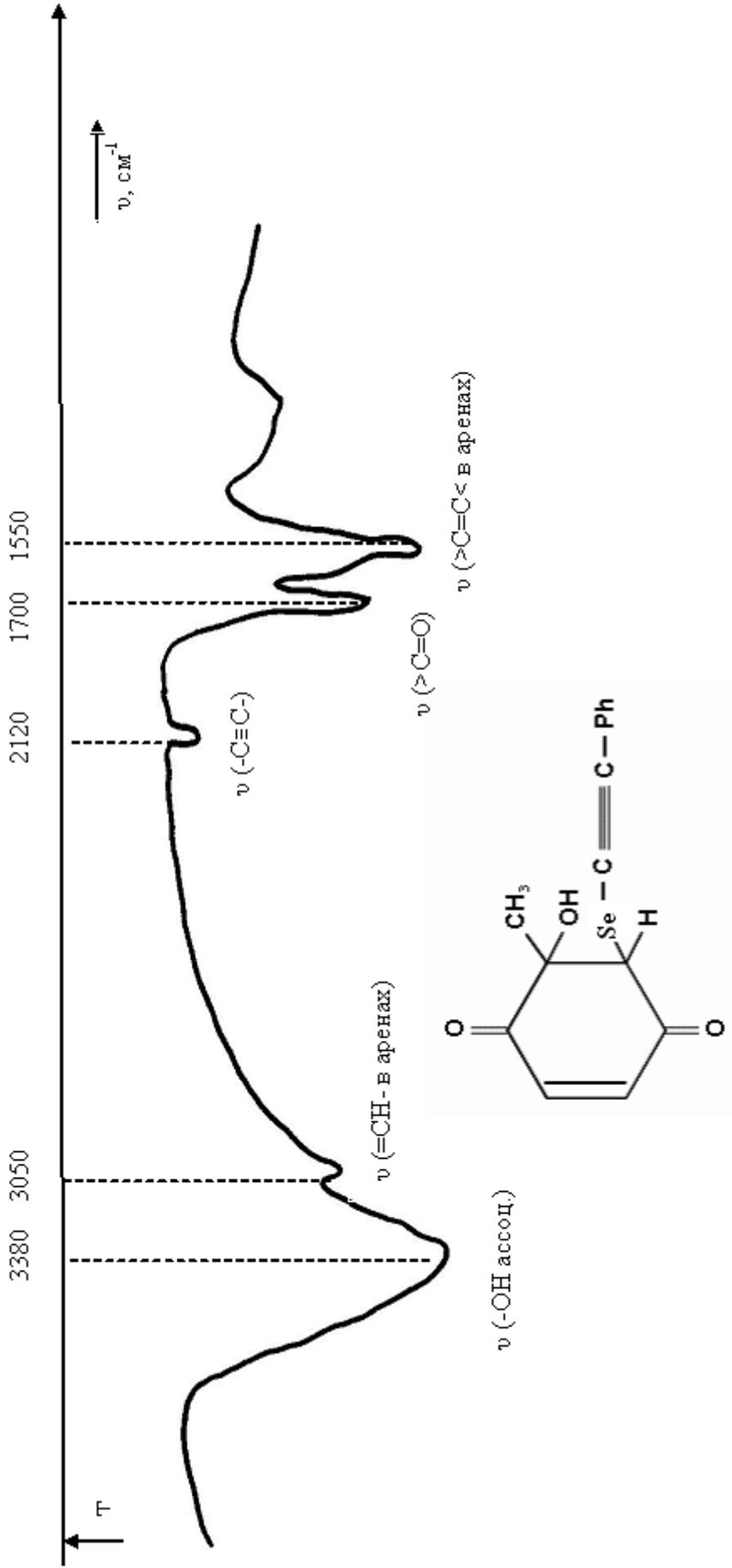


Рисунок 18 – ИК – спектр 3-гидро-2-метил-2-гидрокси-3-фенилэтилсилелено-1,4-бензохинона (IV).

Параметры 2,3 – дигидро – 2 – гидроксид – 3 – фенилэтинилтио (селено) – 1,4 - нафтохинонов (V, IV) представлены в таблице 20 [92, 93, 97].

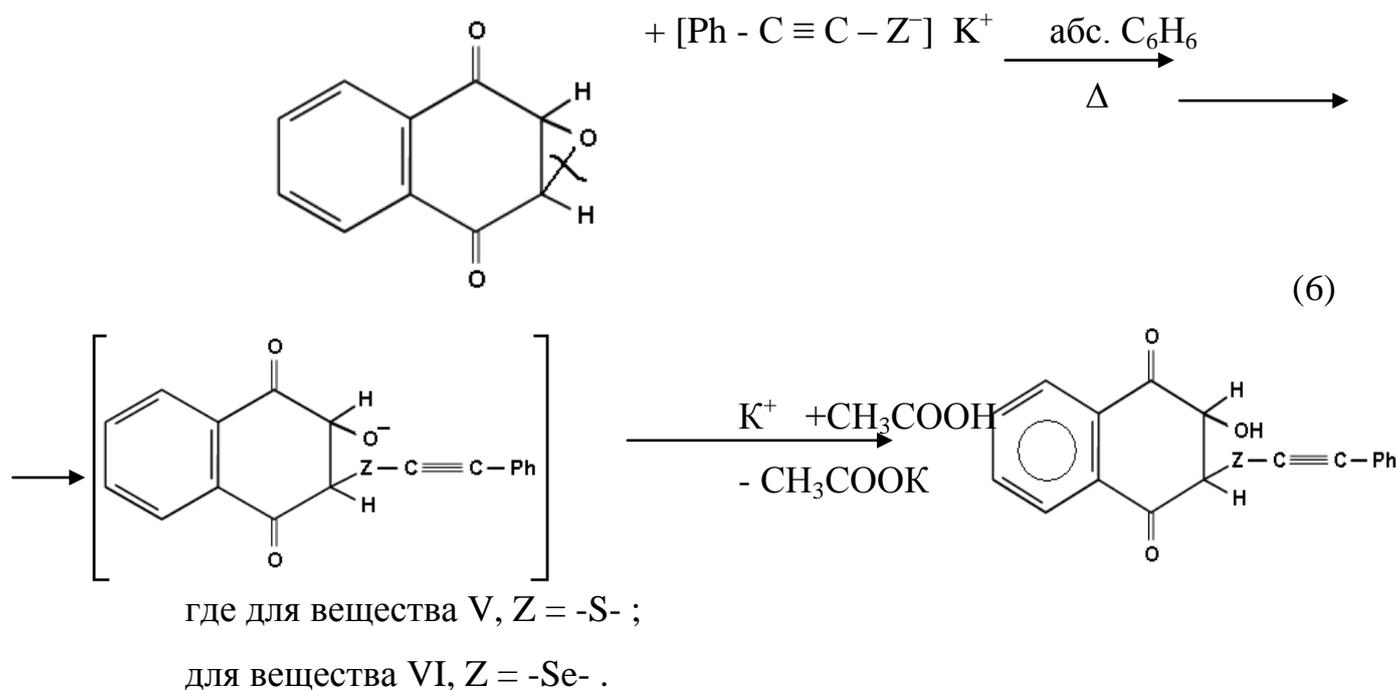
В инертной среде при перемешивании к раствору 1,74г. (0,01 моля) оксида *n*-нафтохинона [92] в 20 мл. абсолютного бензола быстро прибавляют 1,72г. (0,01 моля) свежеприготовленного 2–фенилэтинилтиолята калия [90, 91], после чего реакционную смесь кипятят в течении 3-х часов с обратным холодильником. После добавления 20мл. 10%-ной уксусной кислоты и охлаждения до температуры помещения, осадок фильтруют, тщательно промывают бензолом и сушат при температуре около 50 °С. Выходы, температура плавления, растворители для перекристаллизации, цвет кристаллов и результаты элементного микроанализа продукта (V) представлены в таблице 20.

2,3 – дигидро – 2 – гидроксид – 3 – фенилэтинилселено – 1,4 - нафтохинон (VI) был синтезирован аналогично (V), взаимодействием 1,74 г. (0,01 моля) *n*-нафтохинона [89] с 2,19г. (0,01 моля) свежеприготовленного 2-фенилэтинилселенолята калия [91]. Параметры полученного вещества и его количественные характеристики представлены в таблице 20.

Таблица – 20 Физические характеристики и результаты элементного микроанализа продуктов V и IV

№ соединения	Выход, %	Т. пл., °С	Растворители для кристаллизации	Цвет кристаллов	Элементный микроанализ		
					Вычислено, %	Брутто-формула	Найдено, %
V	59	350 (разл.)	Водный этанол	Тёмно-вишневый	C 70,13 H 3,90 S 10,39	C ₁₈ H ₁₂ O ₃ S	C 69,85; 70,07 H 3,60; 3,85 S 10,41; 10,58
VI	51	360 (разл.)	Водный этанол	Вишнёвый	C 60,85 H 3,38 Se 22,25	C ₁₈ H ₁₂ O ₃ Se	C 60,74; 60,81 H 3,42; 3,50 Se 22,33; 22,39

В результате эксперимента было установлено (формула 6), что при взаимодействии оксида *n*-нафтохинона с 2-фенилэтинилтиолятом (селенолятом) калия в апротонной среде (абсолютный бензол) получают 2,3-дигидро-2-гидрокси-3-фенилэтинилтио (селено)-1,4-нафтохиноны (продукты V, VI) в соответствии со следующей схемой:



Строение полученных продуктов V, VI доказано спектрально (рисунки 19 и 20), а их качественный и количественный состав подтвержден элементарным микроанализом. Молекулярная масса продуктов V и VI определялась масс-спектрометрически по пику молекулярного иона.

В таблице 21 приводятся спектральные характеристики 2,3-дигидро-2-гидрокси-3-фенилэтинилтио (селено)-1,4-нафтохинонов (V, VI).

Таблица – 21 Основные полосы поглощения в ИК – спектрах продуктов V и IV

№ соединения	ν (-OH ассоциир.)	ν (=CH- аром.)	ν (-C \equiv C-)	ν (>C=O)	ν (>C=C< аром.)
V	3405 с., шир.	3060 с., резк.	2150 ср., резк.	1670 с., резк.	1590 с., резк.
VI	3405 ср., шир.	3080 ср., резк.	2170 сл., резк.	1670 с., резк.	1590 с., резк.

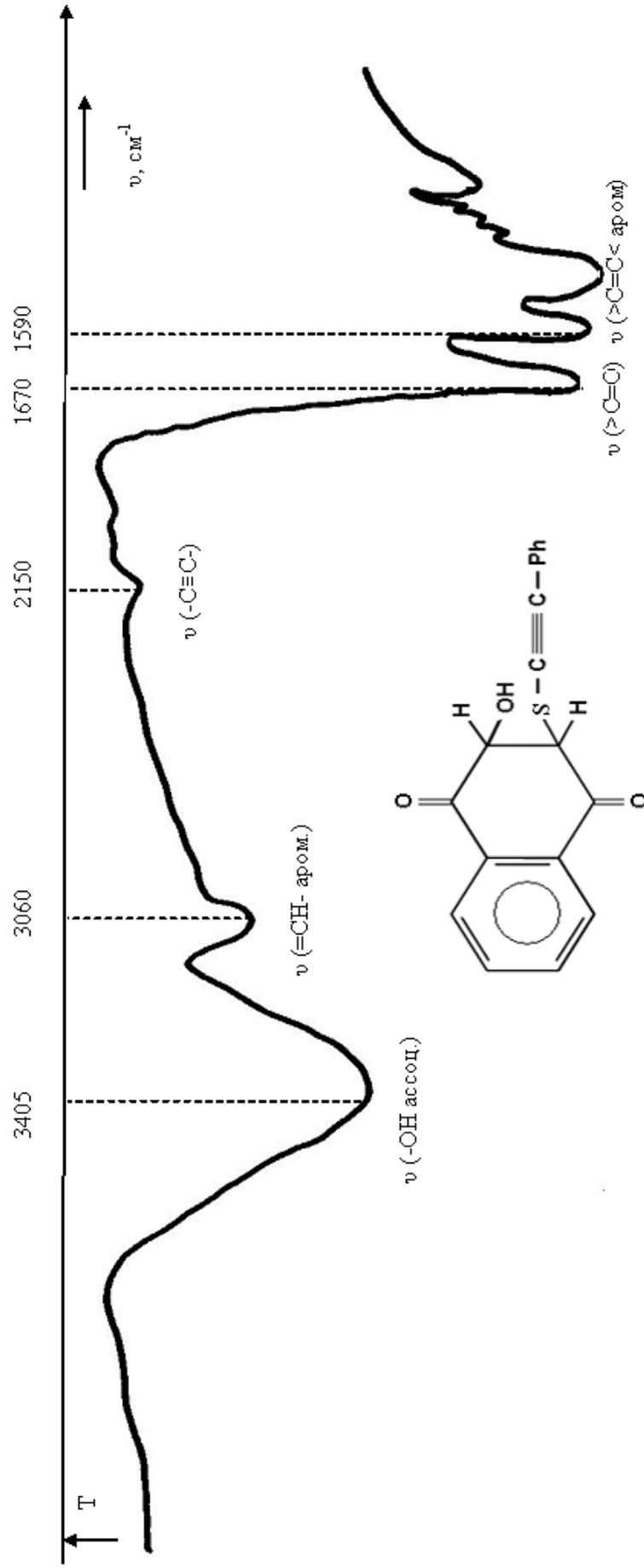


Рисунок 19 – ИК – спектр 2,3 – дигидро – 2 – гидрокси – 3 – фенилэтинилтио-1,4 – нафтохинона(V).

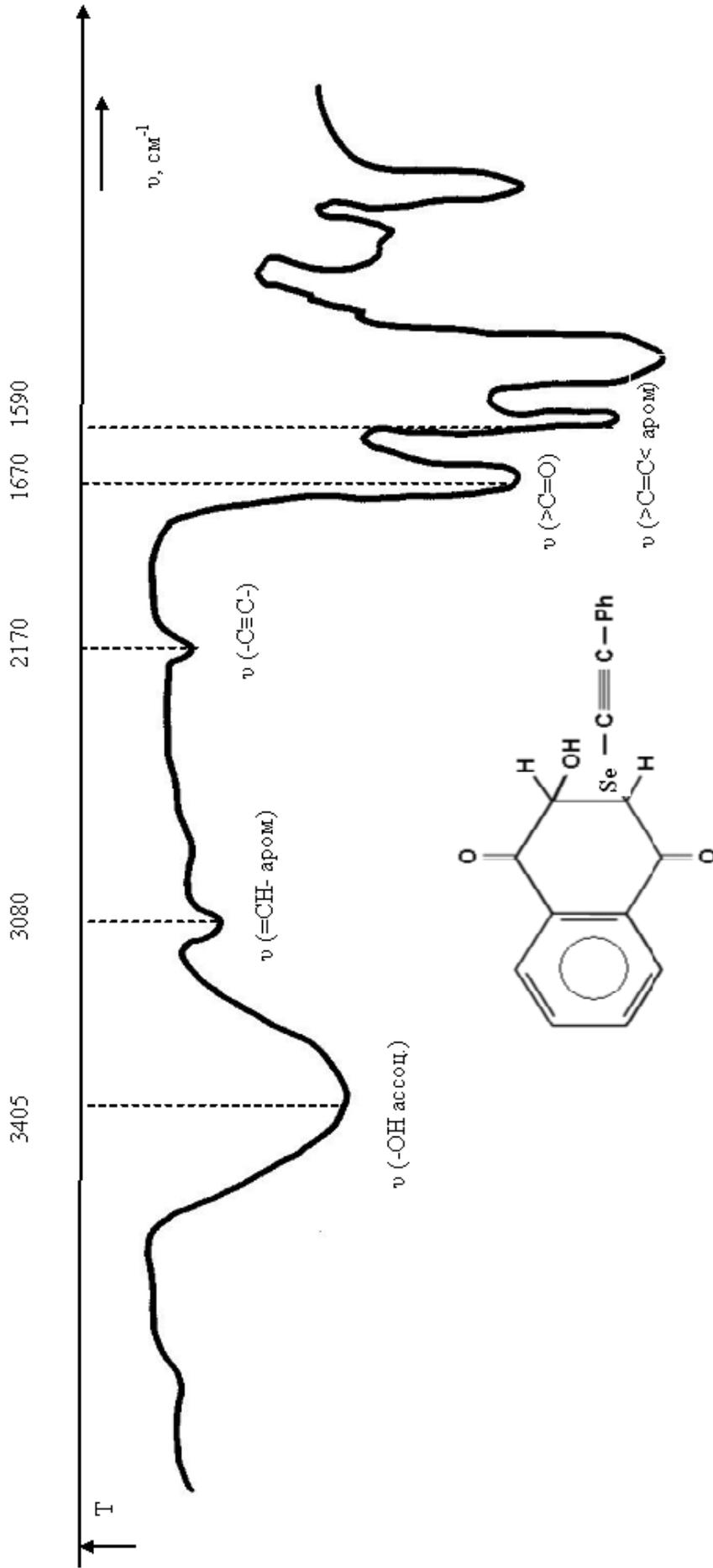


Рисунок 20 – ИК – спектр 2,3 – дигидро – 2 – гидрокси – 3 – фенилэтинилселено-1,4 – нафтохинона(VI).

4.2. Составление моющей композиции

В результате синтеза поверхностно-активных веществ нами были получены 6 продуктов, которые мы и использовали в создании моющих композиций:

- 2,3 – дигидро – 2 – гидроксид – 3 – фенилэтинилтио – 1,4 – бензохинон (I);
- 2,3 – дигидро – 2 – гидроксид – 3 – фенилэтинилселено – 1,4 – бензохинон (II);
- 3 – гидро – 2 – метил – 2 – гидроксид – 3 – фенилэтинилтио – 1,4 – бензохинон (III);
- 3 – гидро – 2 – метил – 2 – гидроксид – 3 – фенилэтинилселено – 1,4 – бензохинон (IV);
- 2,3 – дигидро – 2 – гидроксид – 3 – фенилэтинилтио – 1,4 – нафтохинон (V);
- 2,3 – дигидро – 2 – гидроксид – 3 – фенилэтинилселено – 1,4 – нафтохинон (VI).

С целью обеспечения работы технологии очистки резервуаров увеличения ассортимента ПАВ, расширения температурных режимов, применяемых в процессе промывки, усиления моющего действия и технологических свойств технических моющих средств (пенообразующая способность), проведения очистки без специального дегазационного оборудования, а также возможности повторного использования технического моющего средства при очистке цистерн и других резервуаров от нефтепродуктов, предложено новое техническое моющее средство – очищающий раствор ёмкостей от нефтепродуктов (далее – ТМС «ОРЕОН»), включающий известные компоненты: силикат натрия, карбонат натрия, смачиватель ОП – 10 (по ГОСТ 8433-81) и воду, в качестве основных поверхностно-активных веществ использовать производные 2-гидроксид-3-фенилэтинилтио(селено)-1,4-хинонов (далее – производные 1,4-хинонов) при следующем содержании компонентов в моющем средстве [44, 98]:

- 0,23 – 0,25% производных 1,4-хинонов;
- 3,5 – 3,75% карбоната натрия;
- 0,7 – 0,75% силиката натрия;
- 0,23 – 0,25% смачивателя ОП-10;
- 95% воды.

Для приготовления ТМС «ОРЕОН» необходимо смешать гелеобразные и порошкообразные компоненты без их химического взаимодействия, а потом полученную смесь растворить в воде. 5 %-ный водный раствор при температуре 40 °С имеет щелочной показатель среды рН 9,5 и плотность 1,03-1,05 г/см³. Массовая доля нерастворимого осадка составляет 0,1 – 0,2 %. Моющая способность при температуре 40 - 60 °С не менее 98-99 % (Технические условия на ТМС «ОРЕОН» и вещество алифатическое неионогенное «ПХМ-1,4 хинонов» – приложения 2 и 3 соответственно).

Дополнительные характеристики:

1. Внешний вид композиции:

- компонент первый: производные 1,4-хинонов и Na₂CO₃ – гель бело-желтого цвета,

- компонент второй: ОП-10 и Na₂SiO₃ – порошок бело-желтого цвета;

2. Запах – свойственный применяемому сырью;

3. Водородный показатель рН 5 % раствора в пределах 9,0 – 9,5;

4. Плотность 5 % раствора, 1,03 – 1,05 г/см³;

5. Плотность компонента, в пределах 1,05 – 1,10 г/см³;

6. Массовая доля нерастворимого осадка, % в пределах 0,1 – 0,2 %.

Особенностью технических моющих средств является их способность не создавать эмульсии с нефтепродуктами, что делает возможным их многократное использование [43]. На рисунке 21 показана схема работы моющего средства на очищаемой поверхности, когда струя ТМС под давлением воздействует на поверхность, загрязненную нефтепродуктами. Гидравлический удар струи образует микротрещины в нефтепродукте, в которые и проникает ТМС, отделяя молекулы загрязнения от поверхности, на которой они находятся. Моющее средство создает эффект расклинивания, благодаря которому загрязнение отрывается от очищаемой поверхности, и она становится чистой.

Техническое моющее средство представляет собой концентрат, который необходимо разбавить для практического использования. Обычно ТМС растворяют в воде при концентрации 3 – 5%. Водные растворы ТМС могут

отмывать любые грунты, внутренние поверхности нефтехранилищ, топливных и масляных цистерн от нефтепродуктов в течение 20 – 30 минут (в зависимости от объёма резервуара, вида загрязнения и времени года) без использования горячей воды и пара. Расход водных растворов ТМС в 6-8 раз меньше существующих рецептов.

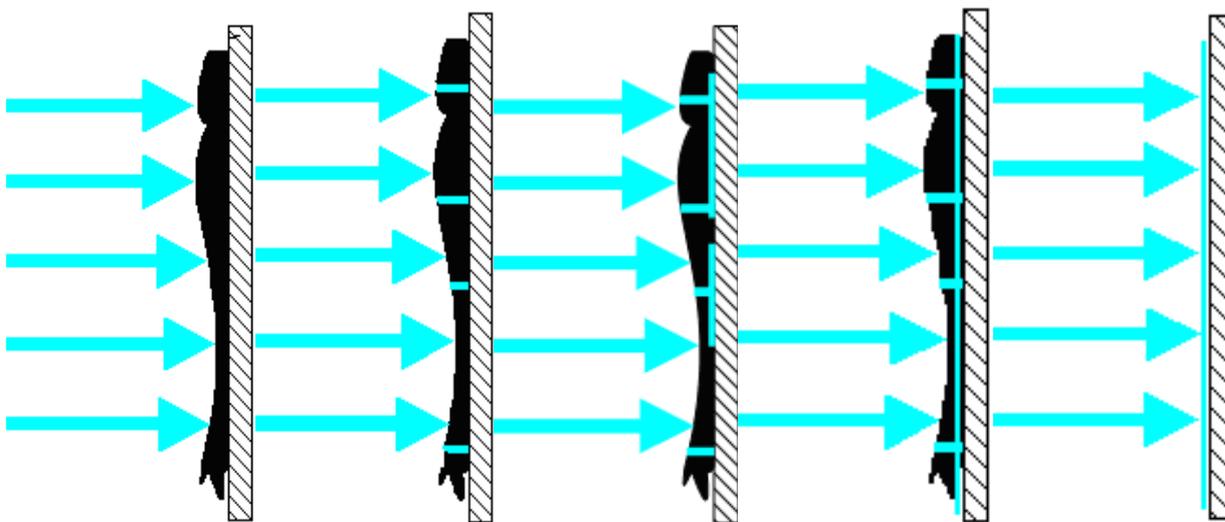


Рисунок 21 – Схема работы ТМС на отмываемой поверхности.

Оптимальное процентное соотношение компонентов ТМС «ОРЕОН» подбирали опытным путем исходя из роста эффективности очистки или его окончания. Выбор количества компонентов основан на опыте применения аналогичных ТМС, достигающих наилучшей моющей способности при содержании поверхностно-активных веществ 4 – 8 г/л в растворе и наилучшем смачивающем эффекте при содержании поверхностно-активных веществ 2 – 6 г/л.

Концентрация активной составляющей большей части моющих растворов может колебаться в достаточно широких границах в зависимости от эффективности самого ТМС, а также количества, сложности загрязнения и температурных условий. Для обоснования применения 5%-ного водного раствора ТМС как доказавшего свою эффективность и экономически выгодного ввиду низкого процентного содержания ТМС определена критическая концентрация мицеллообразования (далее – ККМ).

В последующем необходимо было определить, все ли из синтезированных поверхностно-активных веществ будут одинаково эффективны, поэтому сравнение было проведено только сначала в рамках самого ТМС «ОРЕОН», изменяя в нём только основное ПАВ при отмыве пластин, загрязненных модельными загрязнениями.

Полученные вещества были включены в состав ТМС «ОРЕОН».

Из синтезированных производных 1,4-хинонов для эксперимента по выбору оптимального процентного соотношения компонентов был выбран первый в ряду - 2,3 - дигидро - 2 - гидроксид - 3 - фенилэтинилтио - 1,4 - бензохинон (I). Для эксперимента использовали металлические пластинки размером 40*40 мм, загрязненные 0,2 г мазута марки М-100. Пластинки помещали их в плоскодонную термостойкую колбу с 200 мл ТМС «ОРЕОН» [44], подогретыми до температуры 40 °С, и начинали перемешивание. После очистки пластинки высушивали до установления постоянной массы и взвешивали для определения массы оставшихся на пластинках загрязнений. Результаты приведены в таблице 22.

Полученные результаты эффективности 5 % ТМС "ОРЕОН" с различным процентным соотношением активных составляющих ТМС между собой позволили определить оптимальное количество каждой из них, в том числе перейти от минимальных 0,05% производных 1,4-хинонов в ТМС, при которых качество очистки пластинок было недостаточным, к 0,25% производных 1,4-хинонов, обеспечивающих $pH > 9$ и оптимальное качество очистки в 98,5 %. Также было установлено, что увеличение доли производных 1,4-хинонов более 0,25% в растворе не приводит к заметному увеличению моющего действия, и так достигнувшего искомого уровня. Минимальное содержание силиката натрия в растворе приводит к несплошности пленки на отмытой поверхности, что впоследствии может способствовать процессам коррозии и испарению загрязнений, если они останутся. По итогам эксперимента самым оптимальным вариантом был определен состав под № 4.

Таблица 22 – Результаты сравнительного анализа эффективности ТМС в зависимости от концентрации составляющих 5 %-го водного раствора "ОРЕОН"

№ п/п	Состав моющего средства					Процент отмытого загрязнения	рН после отмыва	Внешний вид образца
	Производные 1,4 - хинонов	Na ₂ SiO ₃	Na ₂ CO ₃	ОП-10	H ₂ O			
1	0,05	0,95	3,75	0,25	95	89,7	8,71	легкая жирность
2	0,05	0,75	3,95	0,25	95	90,0	8,8	легкая жирность
3	0,05	0,75	3,75	0,45	95	91,2	9,1	легкая жирность
4	0,25	0,75	3,75	0,25	95	98,5	9,5	чистый
5	0,25	0,95	3,75	0,05	95	98,1	9,49	чистый
6	0,25	1,0	3,5	0,25	95	96,2	9,51	чистый
7	0,25	0,75	3,5	0,5	95	97,0	9,3	чистый
8	0,25	0,75	3,95	0,05	95	97,6	9,48	чистый
9	0,25	0,5	3,75	0,5	95	98,0	9,65	неплошность пленки Na ₂ SiO ₃
10	0,25	0,5	4,0	0,25	95	98,1	9,54	неплошность пленки Na ₂ SiO ₃
11	0,5	0,5	3,75	0,25	95	99,1	9,67	чистый
12	0,5	0,75	3,5	0,25	95	98,8	9,64	чистый
13	0,45	0,75	3,75	0,05	95	98,8	9,63	чистый

Критическая концентрация мицеллообразования (далее – ККМ) определялась при построении зависимости поверхностного натяжения от концентрации ТМС, графическое изображение которой представлено на рисунке 21. Поверхностное натяжение σ , мН/м определялось по методу дю Нуи при температуре раствора 20 °С.

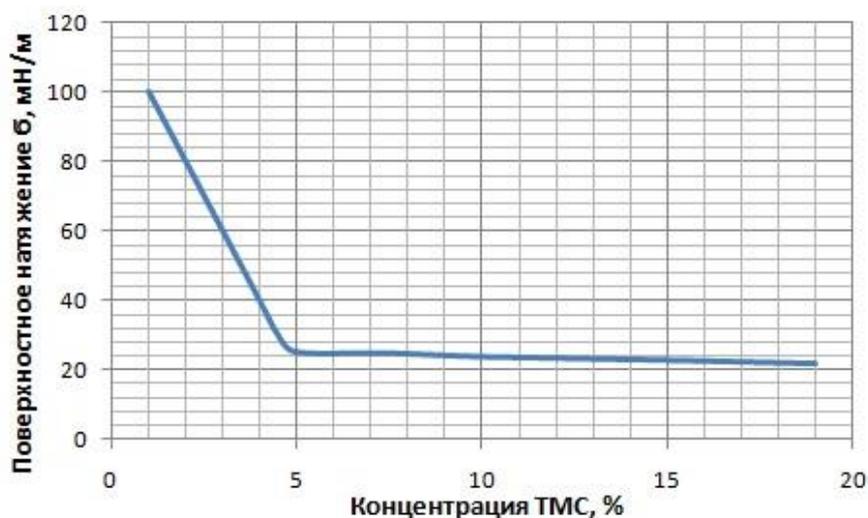


Рисунок – 21 Определение ККМ методом измерения поверхностного натяжения

Результаты второго опыта позволяют наглядно убедиться, что наибольшая ККМ достигается 5%-ным раствором ТМС, а поверхностное натяжение при этом составляет 25,3 мН/м. Дальнейшее увеличение концентрации ТМС не приводит к большему снижению поверхностного натяжения, а, следовательно, практически не улучшает моющие свойства раствора.

В таблице 23 представлены сравнительные данные качества очистки образцов моющим средством «ОРЕОН» при участии разных производных 1,4-хинонов. Сам опыт был аналогичен предыдущему опыту по подбору компонентов ТМС «ОРЕОН».

Таблица 23 – Сравнительный анализ эффективности очистки загрязнений различными производными 1,4-хинонов в составе ТМС "ОРЕОН"

№ п/п	Производные 1,4-хинонов в 5%-ном ТМС «ОРЕОН»	Процент отмытого загрязнения в зависимости от вида загрязнения, %		
		Мазут	Нефть	Дизельное топливо
1	«ОРЕОН» с веществом (I)	98,5	98,9	99,2
2	«ОРЕОН» с веществом (II)	98,5	98,9	99,2
3	«ОРЕОН» с веществом (III)	98,4	98,7	99,1
4	«ОРЕОН» с веществом (IV)	98,5	98,7	99,2
5	«ОРЕОН» с веществом (V)	97,9	98,4	99,0
6	«ОРЕОН» с веществом (VI)	97,8	98,4	99,0

Третий опыт позволил определить, что благодаря схожему строению производных 1,4-хинонов вещества II – VI в составе ТМС практически также эффективно справляются с загрязнениями, как и ТМС «ОРЕОН» с веществом I, поэтому было решено продолжить опыты только с одним из оксидов хинонов.

4.3. Токсиколого-гигиеническая характеристика технического моющего средства «ОРЕОН»

Производство технического моющего средства «ОРЕОН» основано на смешивании компонентов без их химического взаимодействия. Процесс смешения должен осуществляться в аппаратуре закрытого типа. Загрузка компонентов в смеситель осуществляется из тары поставщика при постоянно действующей местной вытяжной вентиляции. Моющее средство «ОРЕОН» состоит из двух компонентов – геля белого (желтоватого) цвета (ПАВ и карбонат натрия) и порошка белого (желтоватого) цвета (ОП-10 и силикат натрия).

Из компонентов средства «ОРЕОН» наиболее изучен карбонат натрия. Карбонат натрия Na_2CO_3 характеризуется невысокой токсичностью и 4 класс опасности. LD 50 для крыс составляет 4200 мг/кг, для мышей – 2210 мг/кг [99], однако так как он находится в воздухе рабочей зоны в виде аэрозоля, то длительное ингаляционное воздействие может привести по началу к раздражению, а потом и к заболеваниям верхних дыхательных путей, воспалительным процессам по типу ринита, воспалению легких. При медицинских осмотрах у рабочих, занятых перегрузкой карбоната натрия выявлялись ожоги кожных покровов, кожные эрозии, экземы, риниты, конъюнктивиты, заболевания желудочно-кишечного тракта. Предельно допустимая максимальная разовая концентрация динатрия карбоната 2,0 мг/м³, для атмосферного воздуха населенных мест ПДК м.р. – 0,15 мг/м³ и ПДК с.с. – 0,05 мг/м³ [87, 100].

При работе с хинонами необходимо иметь в виду, что они: весьма токсичны; вызывают продолжительную чёрную пигментацию кожи; при неосторожном вдыхании паров вызывают судорожное чихание; легко сублимируются, поэтому должны храниться только в закрытых ёмкостях. Полученные же производные 1,4 хинонов относятся к неионогенным ПАВ. Неионогенные ПАВ оказывают на организм наименьшее воздействие из всех видов ПАВ. Они не диссоциируют на ионы, их биоразлагаемость в воде составляет 100% [101, 102]. При воздействии на слизистые оболочки и кожу синтетические поверхностно-активные вещества могут оказывать резорбтивное и раздражающее действие. Установлено, что неионогенные поверхностно-активные вещества могут оказывать повреждающее действие на кожу только в больших дозах. Моющие композиции из анионных и неионогенных поверхностно-активных веществ тем более оказывают менее яркое токсическое или биологическое воздействие. Наибольшая опасность поверхностно-активных веществ и продуктов на их основе заключается в их способности вызывать аллергические реакции и сенсibiliзирующем воздействии.

Метасиликат натрия внешне представляет собой бесцветные или белые кристаллы. Вещество обладает невысокой токсичностью, относится к ПАВ, хорошо растворяется в воде. Часто используется в производстве бытовой химии (стиральные порошки). Силикат натрия используют обладает антикоррозионным действием, используется для дезинфекции помещений, сантехники, белья, посуды [103].

Предельно допустимая концентрация в воздухе рабочей зоны для смачивателя ОП-10 по ГОСТ 8433-81 - 1,5 мг/м³ [104]. ОП-10 умеренно опасен, имеет 3-й класс опасности по ГОСТ 12.1.007-76 [105]. Данное вещество обладает сенсibiliзирующим действием, поэтому при попадании в глаза может развиваться конъюнктивит, а при попадании на кожу – контактный дерматит.

В целом характер токсического действия ТМС «ОРЕОН» определяется свойствами преобладающего в составе компонента – кальцинированной соды (карбоната натрия) и характеризуется, как правило, раздражающим действием на

слизистые оболочки, верхние дыхательные пути и кожу. Контроль в воздухе рабочей зоны следует вести по карбонату натрия и соответствующим ПДК. Правила безопасного обращения с ТМС «ОРЕОН» как при обращении с карбонатом натрия.

4.4. Определение эффективности моющей композиции

Анализ и сравнение моющей способности различных ТМС основаны на приготовлении таких растворов посредством растворения в 1 л. предварительно нагретой до 60°C воды 40г моющего средства. После того как компоненты моющего раствора полностью растворены в воде, можно начинать процесс очистки.

Определение моющих способностей известных ТМС «БОК», «О-БИС» и «ОРЕОН» проводилось двумя способами. Первый позволяет зафиксировать образование эмульсии и измерить время её расслоения, т.е. регенерацию углеводородной и водной фаз. Второй способ позволяет определить степень чистоты поверхности после снятия загрязнений. В качестве модельных загрязнений использовали мазут котельный топочный марки М – 100, но также были проведены эксперименты с дизельным топливом и бензином марки АИ – 92, поскольку именно эти вещества являются основными видами нефтепродуктов, произведенных промышленностью. Нефтеперерабатывающими заводами России в 2011 году было освоено около 256,5 млн.т. нефтяного сырья, в том числе: автомобильный бензин – 37 млн.т, дизельное топливо – 71 млн.т., топочный мазут – 73 млн.т. [106].

Сравнение ТМС «ОРЕОН» с ТМС «БОК» и «О-БИС» по времени расслоения эмульсий проводили следующими способами.

Пятипроцентные водные растворы моющих средств в объёме 120 мл помещали в плоскодонные термостойкие колбы, установленные на электроплитке

с регулируемым обогревом и магнитной мешалкой. Моющие растворы при перемешивании нагревали до температуры +40 °С, после чего в колбы вносили загрязнитель (мазут, дизтопливо, бензин) в объёме от 20 до 60 мл. Получившуюся эмульсию перемешивали в течение 5 минут, по окончании которых она сливалась в делительную воронку для расслаивания, и фиксировали расслоение эмульсии и время, за которое оно произошло.

Сравнение качества очистки моющими композициями проводили при одинаковом процентном соотношении моющих средств к модельным загрязнениям, одинаковых температурах, времени и скорости перемешивания. Регенерация и расслоение ТМС происходит посредством фазового разделения и гравитационного отстоя полученных эмульсий на моющее средство, загрязнитель.

В сравнение технических моющих средств вторым способом входило определение моющей способности ТМС «ОРЕОН», «О-БИС» и «БОК». Для него использовали гладкие обезжиренные металлические пластинки с равномерно нанесенным слоем дизтоплива, мазута или нефти массой 0,2г. В таком случае технологический процесс эксперимента опирается на гидродинамический способ очистки, выражающийся в воздействии плотной струи ТМС на слой загрязнения в течение 5 минут. Степень чистоты поверхности пластинки определяли весовым методом. В сушильном шкафу пластинки сначала подсушивали, а потом взвешивали. Качество очистки определяли по массе оставшихся на пластинках загрязнений, количеству растворенных нефтепродуктов (концентратомером нефтепродуктов ИКН-025) и рН моющих средств при температуре +20 °С (рН-метром-милливольтметром).

Основная часть полученных экспериментальных данных сравнительного анализа свойств и моющей способности технических моющих средств «ОРЕОН», «БОК» и «О-БИС» представлена в таблице 24 [44].

На основе данных из табл. 25 можно сделать вывод о том, что ТМС «ОРЕОН» разрушает эмульсию в 5 – 10 раз быстрее, по сравнению с другими моющими средствами при одинаковом объёме загрязнения, температуре, и времени перемешивания. Увеличение количества вносимых загрязнений в колбы

с ТМС «ОРЕОН» в 3 раза почти не влияет на время расслаивание эмульсии – оно все равно происходит очень быстро, а вот для моющего средства «БОК» время расслаивания увеличивается до полутора раз, для ТМС «О-БИС» – в 2 раза.

Таблица – 24 Сравнительные характеристики различных ТМС по времени расслаивания эмульсий

№ п/п	Условия	ОРЕОН	О-БИС	БОК
1	Время расслоения 60 мл мазута (2:1), минут	2	20	15
2	Время расслоения 40 мл мазута (3:1), минут	2	17	13
3	Время расслоения 30 мл мазута (4:1), минут	2	16	11
4	Время расслоения 20 мл мазута (6:1), минут	2	15	10
5	рН моющего раствора	9,5	10,9	11,9

Для замкнутого процесса очистки цистерн в условиях реальной промывочно-пропарочной станции время будет иметь решающее значение для недопущения повторного загрязнения внутренних поверхностей цистерны и сокращения времени простоя в процессе очистки. Насыщаемость углеводородами у ТМС «ОРЕОН» отсутствует, по сравнению с ТМС «О-БИС» и «БОК».

Установлено, что ТМС «ОРЕОН» подходит для эффективной очистки от различных загрязнений резервуаров любого размера и предназначения. После обработки загрязненных поверхностей ТМС «ОРЕОН» дополнительная промывка и дегазация не требуются [107]. ТМС «ОРЕОН» обладает антикоррозийными свойствами, что тоже является важным для продления срока службы резервуаров.

Второй опыт по сравнению разных технических моющих средств позволил установить (рисунки 22, 23, 24, 25), что с увеличением температуры у всех ТМС растет качество очистки (количество отмытых загрязнений увеличивается) при очистке от всех типов загрязнений, но именно у ТМС «ОРЕОН» показатель качества очистки достигает искомым 98-99%. При этом количество растворенных нефтепродуктов в отработанном моющем растворе «ОРЕОН», взятое из его толщи, в несколько десятков раз меньше, чем у других ТМС, что свидетельствует об отсутствии накопления нефтепродуктов в отработанном моющем растворе.

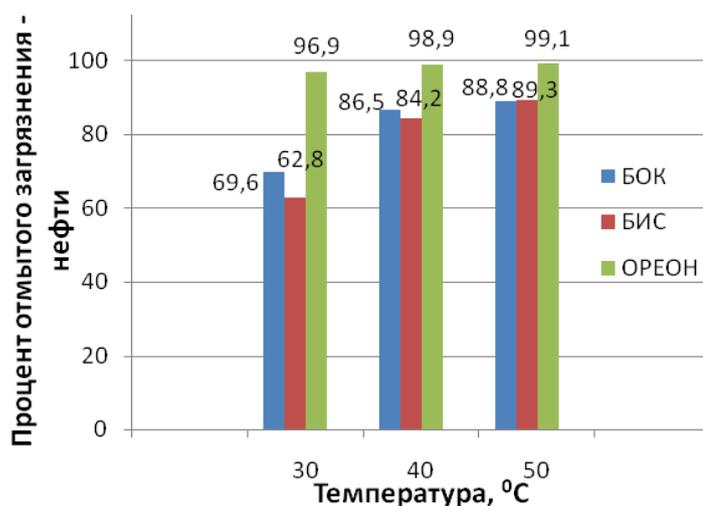


Рисунок – 22 График зависимости количества отмытого нефти от температуры

ТМС

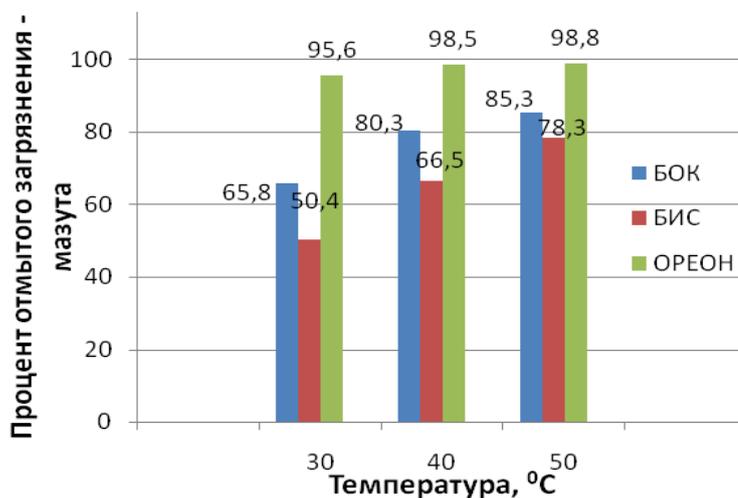


Рисунок – 23 График зависимости количества отмытого мазута от температуры

ТМС

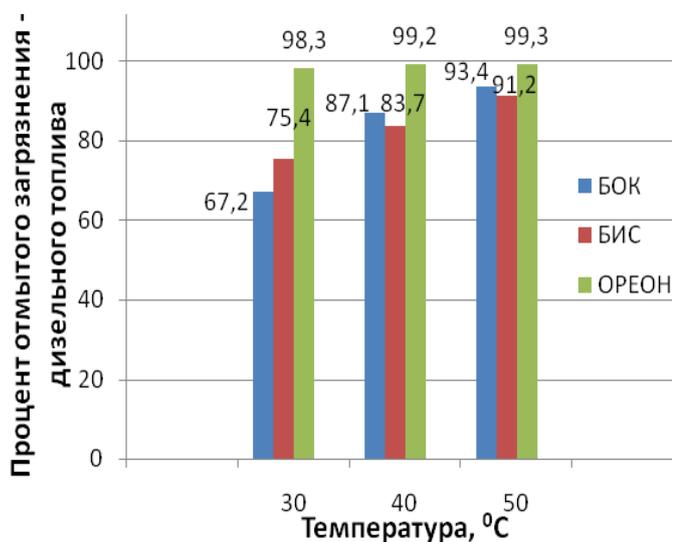


Рисунок – 24 График зависимости количества отмытого дизельного топлива от температуры ТМС

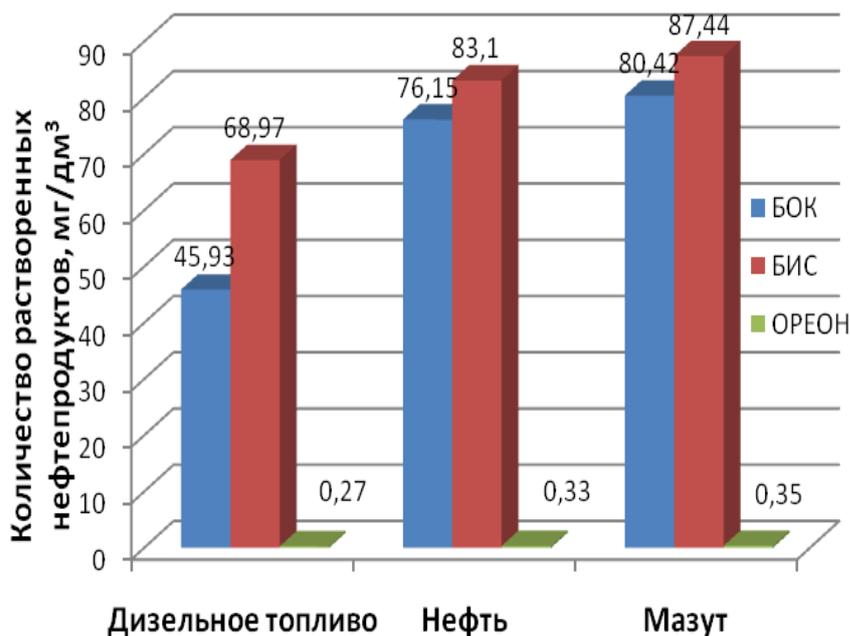


Рисунок – 25 График зависимости количества растворенных нефтепродуктов от вида загрязнения

4.5. Экспериментальная апробация моющей композиции в производственных условиях

Проведение экспериментов в производственных условиях по исследованию свойств, эффективности, режимов подачи растворов новой моющей композиции проводились (Приложение 1) на опытной площадке ООО «НПО «БалтЭкоРесурс» [108], по адресу Республика Мордовия, г. Саранск, Александровское ш., 9 – территория ОАО «Саранский ВРЗ».

Очистку осуществляли определенным образом [109]. В ёмкости моющее средство «ОРЕОН» разводили в воде до концентрации 5%, после чего подогревали при помощи донных паровых регистров до рабочего диапазона температур + 40 - +60 °С [97]. Для очистки цистерны необходимо примерно 4 м³ циркулирующего моющего раствора (объём ТМС должен превышать объём загрязнений от трёх до пяти раз).

Для проведения очистки техническое моющее средство с помощью насоса отбирают из нижней части ёмкости с чистым раствором и подаются на моечную машинку, расположенную в отмываемой цистерне. В процессе очистки происходит смешение отложений с моющим средством. Смесь моющего средства с отложениями выводят самосливом из отмываемой цистерны через нижний сливной прибор, а при его отсутствии загрязнения отбирают насосом из отмываемой ёмкости через соответствующие технологические отверстия.

Очистка проводится в два этапа: сначала объём подачи ТМС в резервуар и объём слива смеси ТМС с смытыми отложениями регулируют так, чтобы на первом этапе накопление ТМС и загрязнений в очищаемой ёмкости не превышало 1/3 её объёма, а на втором этапе накопление загрязнений и ТМС полностью отсутствовало.

Далее смесь ТМС и загрязнений выводят в сборную ёмкость, где происходит постоянный отбор загрязнений с поверхности моющего средства через переливной клапан, установленный по уровню жидкости в сборной ёмкости. Отобранные загрязнения представляют собой чистый обезвоженный нефтепродукт, который может быть использован по назначению без дополнительной обработки.

В сборной ёмкости через отверстия в трубопроводе, который расположен в её нижней части, подают воздух при давлении 10–500кПа [44, 56] для того, чтобы ускорить процесс всплытия загрязнений на поверхность моющего средства. Образующиеся пузырьки воздуха, накапливались между нижней границей слоя загрязнений и верхней границей поверхности моющего средства, образуют воздушную подушку, чёткой обозначая границы между средством и смытыми загрязнениями. Это облегчает сбор смытых нефтеостатков и способствует уменьшению содержания воды в отмытом нефтепродукте. Также данное техническое решение способствует значительному сокращению потерь моющего средства.

Сборная ёмкость с только что смытыми нефтеостатками соединена трубопроводом с ёмкостью чистого раствора на уровне ниже середины высоты

обеих ёмкостей для обеспечения поступления моющего средства из сборной ёмкости в ёмкость для чистого раствора.

Первый и второй этапы очистки осуществляют в течение 25 - 30 минут с перерывом в 5 мин. По завершении второго этапа очистки очищаемую цистерну дегазируют с помощью естественного ветрового напора до полного высыхания остатков моющего раствора на стенках ёмкости (20-30 минут). После высыхания моющее средство образует тончайшую плёнку на всей очищенной поверхности, предотвращая таким образом испарение остатков загрязнений, если они останутся.

Моющее средство из ёмкости чистого для раствора вновь отбирается насосом и подаётся на моечную машинку, обеспечивая замкнутый цикл работы без остановки процесса очистки и применения ручного труда. В процессе очистки разделение смеси моющего средства и загрязнений происходит в сборной ёмкости практически мгновенно. Накопление углеводородов в сепарированном моющем средстве не превысило 0,25 мг/л, что позволило использовать его повторно для очистки следующей цистерны с остатками мазута.

Использование моющего средства в количестве, превышающем объём нефтяных загрязнений в 2 –4 раза, обеспечивает полную очистку обрабатываемых поверхностей за короткое время при минимальном расходе моющего средства.

Техническое моющее средство «ОРЕОН» на основе производных 1,4 - хинонов, силиката натрия и карбоната натрия легко отделяется от загрязнений, поэтому собранные остатки представляют собой чистый нефтепродукт, который может быть использован по назначению без дополнительной обработки. Это достигается не только за счёт композиционного состава моющего средства, но и благодаря всей технологии в целом [110].

На рисунках 26 и 27 представлены свидетельства эффективности отмыва ж/д цистерны из-под газового конденсата, а на рисунке 28 состояние котла цистерны после пропарки.

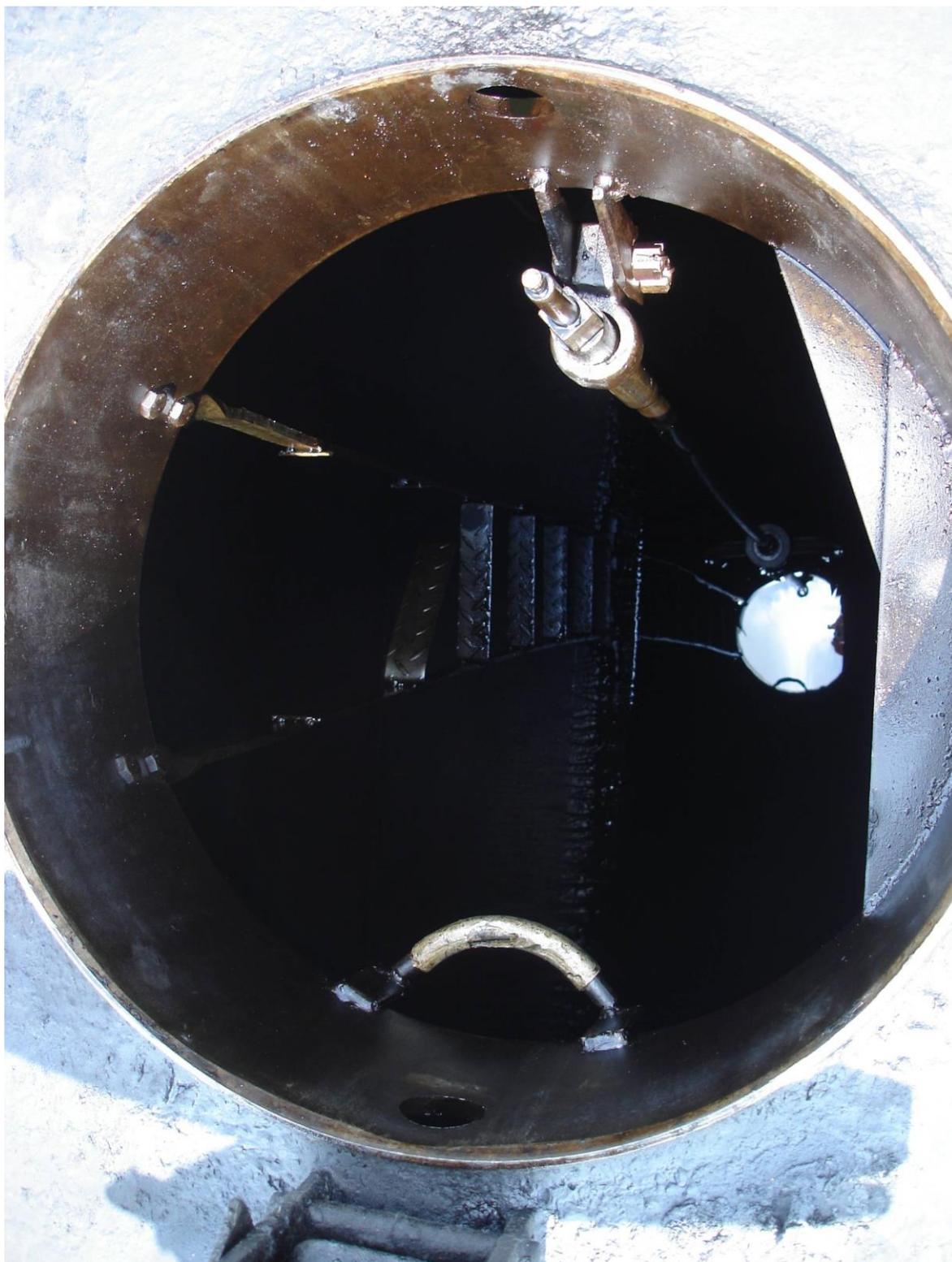


Рисунок 26 – Нефтяное зеркало на дне цистерны до очистки



Рисунок 27 – Блеск стали и серый металл корпуса с защитной пленкой цистерны
после очистки



Рисунок 28 – Ржавый металл внутренних стенок цистерны после промывочно-пропарочного способа обработки цистерны

4.6. Обеспечение безопасных условий труда на открытой территории

Очистка цистерн по новой технологии предполагает, что время пребывания на открытой территории может быть менее 25% от смены, что позволит улучшить условия труда.

Учитывая низкие температуры на рабочих местах в зимний период года при обработке цистерн на открытой территории было рассчитано допустимое время пребывания работников, занятых очисткой цистерн на открытой территории. Работу промывальщика-пропарщика по категории тяжести труда в соответствии с Приложением 1 СанПиН 2.2.4.3359-16 [111] можно отнести к категории энергозатрат Пб. Теплоощущения работников принять за «комфортно», а климатический регион (пояс) места расположения рабочей площадки – за III (II).

Температура кожных покровов промывальщиков-пропарщиков при выполнении работ категории Пб (средней тяжести, $q_m = 145 \text{ Вт/м}^2$) на открытой промывочной эстакаде при теплоощущении «комфорт» согласно Методическим рекомендациям по расчету комплекта СИЗ работающих от охлаждения и допустимого времени пребывания на холоде [112] будет равна (формула 7):

$$T_k = 36,07 - 0,0354 \cdot q_m = 36,07 - 0,0354 \cdot 145 = 30,94 \text{ } ^\circ\text{C} \quad (7)$$

В соответствии с таблицей 2 Методических рекомендаций [112] необходимая теплоизоляция комплекта средств индивидуальной защиты, которым должен быть обеспечен промывальщик-пропарщик $I_k = 0,360 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{м}^2/\text{Вт}$.

Тогда «сухой» тепловой поток для промывальщика-пропарщика ($q_{п}$) в соответствии с формулой 8 будет равен:

$$q_{п} = (T_k - T_{в}) / I_k = (30,94 - (-9,7)) / 0,360 = 112,9 \text{ Вт/м}^2 \quad (8)$$

Величина теплового потока ($q_{п.к}$), при условии сохранения теплового комфорта, в соответствии с таблицей 3 Методических рекомендаций [112] равна $q_{п.к} = 101,3 \text{ Вт/м}^2$ (при температуре - 10 °С).

Тогда, допустимое время пребывания промывальщика-пропарщика (τ , ч) на открытой территории при выполнении профессиональных задач согласно формуле 9 будет равно:

$$\tau = D / (q_{п} - q_{п.к}) = 52 / (112,9 - 101,3) = 4,48 \text{ часа} \quad (9)$$

В соответствии с результатами исследования установлено число регламентированных перерывов на обогрев можно предусмотреть, совместив их с производственной цепочкой [113].

При оценке условий труда рабочих, выполняющих свои трудовые функции на открытой территории в III (II) климатический регионе (поясе) климатические условия необходимо идентифицировать как вредный производственный фактор.

Необходимо установить такие регламентированные перерывы:

В первый перерыв - через 1,5 - 2,0 часа после начала смены следует выполнить самомассаж плечевого пояса и рук в соответствии с приложением 8 Методических рекомендаций по профилактике стрессового состояния работников [114];

Во второй и третий регламентированные перерывы во второй половине рабочей смены необходимо провести через 1,0 - 1,5 часа после обеденного перерыва и за 1,5 - 2,0 часа до окончания работы соответственно. Их следует заполнить физкультурной разминкой и самомассажем ног ввиду выполнения многих работ стоя в соответствии с приложениями 6 и 11 [114] и производственной гимнастикой, направленной на расслабление основных групп работающих мышц по приложению 8 [114].

Перерывы на восстановление измененного функционального состояния промывальщиков-пропарщиков после выполнения физически затратной работы и

для снижения негативного воздействия производственного шума должны сочетаться с перерывами на обогрев в холодный период года.

Начинать работу на открытой территории в холодный период года следует не раньше, чем через 10 минут после приема горячей пищи (чая, супов и т.д.). Пункт 5.11 Методических рекомендаций [115].

Внедрение модульных промывочных установок, использующих ТМС «ОРЕОН» для очистки цистерн от нефтяных и других загрязнений, позволяет улучшить условия труда работников и тем самым признать условия труда соответствующими стандартам безопасности. В случае же продолжения работы по старой технологии сотрудникам, работающим промывальщиками-пропарщиками при установлении класса 3.3 по результатам специальной оценки условий труда на их рабочих местах положены – минимум 4% доплаты к окладу, плюс 7 дней к отпуску и 36 – часовая рабочая неделя. Также при условии работы более половины смены в условиях воздействия химического фактора, что для промывальщика-пропарщика выполняется, ему положено 0,5 литра молока [116, 117] за смену.

Проведение работ по очистке цистерн от остатков углеводородных загрязнений перед следующим наливом нефтепродукта или ремонтном должно отвечать требованиям безопасности [118], изложенным в нормативных документах, т.е. обеспечивать безопасную эксплуатацию резервуара и оборудования, применяемого для очистки [6, 7]. Правила производственной безопасности при очистке резервуаров от нефтепродуктов и других химических веществ требуют недопущения проявления опасных и вредных производственных факторов, так как существует риск возникновения отравлений, ожогов, раздражения слизистых оболочек глаз у персонала, искрения электроустановок, накопления зарядов статического электричества, возникновения взрыва или пожара.

Поступление паров легковоспламеняющихся жидкостей во время промывочно-пропарочных операций при очистке цистерн чревато аварийными ситуациями при образовании фрикционных искр. В исследовании [119, с.189]

отмечено, что образование больших взрывоопасных зон при условии парения легковоспламеняющихся жидкостей при очистке характерно только для спирта и бензина, а для остальных веществ взрывоопасные зоны образуются только над загрузочным люком и не представляют такой же высокой опасности.

Меры пожарной безопасности [120] обычно вытекают из обязательного проявления одновременно трех факторов, способствующих возгоранию, – это наличие горючего вещества, окислителя и источника зажигания (высокая температура, искры, открытое пламя). Устранение хотя бы одного элемента из этой цепочки предотвращает пожар или взрыв. В нашем случае горючим веществом выступают остатки нефтепродуктов на дне очищаемого резервуара, окислителем – кислород, содержащийся в атмосферном воздухе, а источником зажигания могут явиться несколько факторов.

Самым важным является проведение мероприятий по снижению опасности возникновения искрения из-за накопления электростатических зарядов [121]. Известны случаи взрывов ёмкостей при введении мощной струи острого пара при пропаривании. В модульной промывочной установке все устройства, в том числе, устанавливаемые внутрь цистерны выполнены во взрывозащищенном состоянии. Использование моечной машинки ММТ – 5 (рисунок 29) для очистки цистерны позволяет не только эффективно промывать восьмиосные цистерны (длина струи до 17 метров) [122], но и избегать электростатических брызг. Моечная машинка и её составные части изготавливаются из бронзы, которая не образует искр при ударе о стенки резервуара или трении.



Рисунок 29 – Моечная машинка ММТ-5

Помимо отсутствия отрыва капель струи моющего раствора от металлического сопла машинки и разбрызгивания, в моющую композицию добавляют антистатические присадки. Негорючесть и взрывобезопасность воздушной среды отмываемой ёмкости и территории вокруг нее обеспечена наличием предохранительного клапана в конструкции самого резервуара, а также плотным прилеганием крышки с установленной в ней моечной машинкой к загрузочному люку во время очистки цистерны.

В работе отмечено [123, с.53], что среди причин развития аварийных ситуаций при проведении обслуживания цистерн могут быть: разгерметизация цистерны и обслуживающих трубопроводов из-за механических повреждений, взрыв из-за внешнего воздействия, прямые ошибки персонала, дефекты изготовления, диверсии или природное воздействие.

При очистке цистерн моющим раствором модульной промывочной установкой отсутствует возможность использования моющего раствора без его регенерации. Температурный режим моющего раствора не выходит за рамки + 60 °С, так как при большей температуре и повторном использовании ТМС возрастает напряженность электростатического поля. Цистерна и модульная

промывочная установка на период очистки присоединяются к заземляющим конструкциям.

4.7. Предотвращенный экологический ущерб

Когда нефтепродукты и нефть попадают в водные объекты, они начинают отрицательно воздействовать на все звенья биологической цепочки. Нефтяная плёнка нарушает тепло-, энерго-, и газообмен водной поверхности с атмосферным воздухом, изменяет цвет воды, рН, придаёт ей специфический запах и вкус, а основное – вызывает нарушение физиологической активности у гидробионтов. Обитатели пресных и морских водных объектов, подвергаясь токсическому воздействию нефтепродуктов, аккумулируют их в своих тканях. Таким образом, например, канцерогенные полициклические компоненты нефти могут по пищевым цепям попасть в организм человека [124].

Поскольку задача по очистке резервуаров от нефтепродуктов в первую очередь преследует производственные цели [2, 40], то и сама по себе очистка не является природоохранным мероприятием, но благодаря предложенной перспективной химико-механизированной технологии с применением новых поверхностно-активных веществ, очистка резервуаров приобретает совершенно другой оттенок. Технология позволяет собирать и использовать по прямому назначению весь смытый нефтепродукт, и исключает загрязнение окружающей среды в результате недопущения его к утилизации и захоронению, а также исключает потери нефтепродуктов на различных уровнях протяженных очистных сооружений, которые в полном объёме присутствуют на промывочно-пропарочных станциях.

Достоверно известно, что почва, на которой находятся нефтеперерабатывающие заводы и промывочно-пропарочные станции, пропитана в различной степени нефтепродуктами, о чем свидетельствуют пробы почв с

ППС, относящиеся к 3 и 4 классам опасности [125, 126]. Загрязненность зависит от типа почвы, вида нефтепродукта и местности, поэтому достаточно сложно определить в каждом конкретном случае, какая из составляющих более весомо повлияла на загрязненность почвы. Существуют лишь достаточно приблизительные нормы, позволяющие установить лишь факт загрязнения почвы [127], поэтому, достаточно важным является подсчет обобщающего показателя природоохранной деятельности – объёма предотвращаемого экологического ущерба [128].

В работе [125] отмечено, что ПДК для нефтепродуктов в почве в большинстве стран не установлена, так как она зависит от сочетания очень многих результирующих факторов: состава, типа, свойств почв, климатических условий, типа землепользования, типа растительности, типа нефтепродуктов. Такие нормы должны разрабатываться для каждого типа почв и вида землепользования на основе анализа данных по воздействию нефтепродуктов на здоровье человека и компоненты экосистем. Максимально допустимый уровень содержания в почвах нефтепродуктов в России также не установлен и не закреплён в нормативных документах. Из-за сложного состава нефтепродуктов и чрезвычайно большого разнообразия климатических зон, ландшафтов и других, не менее важных для преобразования, накопления или разложения, нефтепродуктов природных условиях для России чрезвычайно сложно принять единый уровень предельной концентрации нефтепродуктов в почвах, хотя в некоторых нормативных документах, например, в [127] за ПДК нефтепродуктов в почвах принята концентрация в 1000 мг/кг.

Для расчетов предотвращенного экологического ущерба для водных объектов в качестве объекта определена промывочно-пропарочная станция Кириши, расположенная на территории Октябрьской железной дороги, производящая очистку всех типов цистерн в основном промывочно-пропарочным способом.

Особенность технологии обработки острым паром с последующим ополаскиванием горячей водой, приводят к загрязнению окружающей среды,

вследствие использования большого количества оборотной воды, наличия больших очистных сооружений и отстойников, а также использования песка, ветоши и фильтров. При этом часть воды, непригодная для ополаскивания, но очищенная до определенного уровня сливается в канализацию.

В качестве альтернативы мы предлагаем полностью замкнутую технологию с отсутствием сброса нефтесодержащей воды, что выгодно отличается от технологии ППС.

Такое сравнение технологий даёт возможность использовать характеристики промывочно-пропарочного способа - как "до" улучшения и нашу химико-механизованную очистку с модульной промывочной установкой - как "после" него для данных расчетов.

Определена величина предотвращенного экологического ущерба $V_{\text{пр з}}$ за 1 год от загрязнения водных объектов стоками и проливами нефтепродуктов на ППС по формуле 10, составившая 3,8 млн. руб./год.

$$V_{\text{пр з}} = J_{\text{д}} * K_{\text{ло}}^{\text{B}} * P_{\text{ло}}^{\text{B}} * \Delta M_{\text{н}}^{\text{B}} \quad (10)$$

, где $J_{\text{д}}$ - индекс-дефлятор из Прогноза индексов дефляторов [129] для отрасли «Транспорт» на 2018 год, равный 103,7, так как ППС является объектом транспортной инфраструктуры;

$K_{\text{ло}}^{\text{B}}$ – коэффициент экологической ситуации и экологической значимости состояния водных объектов по бассейнам основных рек, определен в соответствии с Методикой исчисления размера вреда, причиненного водным объектам [130] для Ленинградской области по табл. 2, и равный 1,51;

$P_{\text{ло}}^{\text{B}}$ - показатель удельного ущерба водным ресурсам, наносимого единицей приведенной массы загрязняющих веществ на конец расчетного периода для j -го водного объекта в рассматриваемом регионе - Ленинградская обл., руб./усл. тонну, \ принимается по таблице 1 Приложения 1 Методики [128], равный 7331,8 руб/ усл. тонна.

$$\Delta M_n^B = M_1^B - M_2^B \quad (11)$$

, где ΔM_n^B - приведенная масса загрязняющих веществ, снимаемых (ликвидируемых) в результате природоохранной деятельности и осуществления соответствующих водоохраных мероприятий в регионе в течение расчетного периода, тыс. усл. тонн/год.

M_1^B, M_2^B - приведенная масса сброса загрязняющих веществ в водные объекты рассматриваемого региона, соответственно, на начало и конец расчетного периода, тыс. усл. тонн

$$M_i^B = \sum K_n^B * m_{ni}^B \quad (12)$$

, где $\sum K_n^B$ - коэффициент относительной эколого-экономической опасности для нефтепродуктов, из таблицы 2 Приложения 1 Методики [128], п. 8 - нефть и нефтепродукты, масла, жиры и другие химические соединения с ПДК_{рх} от 0,02 до 0,05 г/м³, равный 20.

m_{ni}^B - масса фактического сброса загрязняющего вещества или группы веществ с одинаковым коэффициентом относительной эколого-экономической опасности в водные объекты рассматриваемого региона, т/год;

Из литературных источников [38] известно, что на промывку и пропарку цистерн тратится от 2 до 10 м³. Часть этой нефтесодержащей воды используется после очистки повторно, а оставшаяся часть с тонкоэмульгированными нефтепродуктами сливается в канализацию. По данным аукционной документации договоров аренды промывочно-пропарочных станций ОАО «РЖД» удельный расход воды на одну цистерну в объеме – 6,64 м³, но это только для летнего периода года, а для зимнего – от 7 м³ до 23,24 м³ при очистке цистерн от темных нефтепродуктов [126, 131].

Среднее количество цистерн, которое именно подвергается промывке непосредственно на ППС - около 77511 цистерн в год. Например, средняя по мощности ППС в зависимости от загрузки каждый год обрабатывает не менее

45408 (при 45% загрузке от общей мощности) до 99645 цистерн (при загрузке в 100%).

Таким образом, даже в летний период года при обработке среднего количества цистерн образуется 514673,04 м³ нефтезагрязненной воды.

По данным Государственного доклада «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации» [132] на предприятиях железной дороги обратное водопользование едва достигает 30%. Поэтому если применить эту оценку к ситуации с ППС, то выходит, что около 36027,13 м³ или 70% сточной воды за год со средней по мощности ППС уход в сток безвозвратно. При этом структура сброса сточных вод в поверхностные водные объекты характеризуется следующим образом: недостаточно очищенные сточные воды – 70,2%, нормативно очищенные на очистных сооружениях – 23,5%, нормативно чистые – 3,8%, без очистки – 2,5%.

Если говорить о только что образовавшихся смытых нефтеостатках (СНО) после промывки цистерны, то речь идет о тысячах мг/м³, в зависимости от количества оставшегося нефтепродукта внутри цистерны. Данные у каждой ППС, для разных регионов страны с разными типами нефтепродуктов, да и для каждой отдельно взятой цистерны различны по остатку. В литературных источниках говорится, то масса не слитого нефтепродукта порой составляет до 1 тонны, соответственно нагрузка на очистные сооружения будет ещё большей.

Для большей конкретики можно взять данные [133] по стокам со значениями концентраций нефтепродуктов до 6,18 мг/дм³.

Промышленные стоки ППС, как и НПЗ в лучшем случае удовлетворяют ГН 2.1.5.1315-03, где содержание нефтепродуктов установлено на уровне 0,3 мг/л [134], что, конечно, в большинстве не так, но принимая во внимание данные Государственного доклада [132], можно выполнить такой расчет:

72,5 % - недостаточно очищенные и сточные воды без очистки с концентрацией растворенных нефтепродуктов 6180 мг/м³;

23,5 % - нормативно очищенные на очистных сооружениях и нормативно чистые с концентрацией растворенных нефтепродуктов 300 мг/ м³.

При этом объём сточной воды за год на ППС составляет 36027,13 м³.

Соответственно, для 72,5 % сточных вод количество нефтепродуктов составит 0,161 тонну нефтепродуктов, а для 23,5 % сточных вод – 0,003 т. нефтепродуктов.

Общее количество нефтепродуктов, попадающих в водную среду, составит таким образом 0,164 тонны – показатель $m_{н1}^B$.

$$\Delta M_n^B = M_1^B = \sum K_n^B * m_{н1}^B = 0,046 * 20 = 3,28 \text{ тонны} \quad (13)$$

$M_2^B = 0$, так как химико-механизированная технология, работающая по замкнутому циклу, не предполагает сброса сточных вод ни в каком объёме, что кардинально отличается от технологии промывки-пропарки как на ППС.

Эффективность и экономичность очистки.

Существующие на сегодняшний день способы очистки резервуаров от углеводородных и прочих органических загрязнений водными растворами моющих средств обладают рядом недостатков. Полиэлектролит, входящий в состав моющих средств, образует на отмываемой поверхности полимер – коллоидный комплекс, поэтому возникают проблемы удаления геля с очищаемой поверхности и последующей регенерации моющего раствора [40]. Это приводит к удорожанию процесса очистки и всей технологической цепочки. Кроме того, для большинства существующих способов очистки не предусмотрена возможность повторного использования моющего средства.

При оценке экономической эффективности, при замене органических растворителей на ТМС, учитываются такие факторы, как повышение качества очистки [1], снижение выбросов вредных веществ в воздух рабочей зоны, исключение ручного труда, загрязнение окружающей среды [135], снижение расходов на противопожарные мероприятия, стоимость моющих средств,

учитывается также повышение надежности техники, долговечности и безопасность ее эксплуатации.

Для предлагаемой технологии характерны следующие показатели:

- промывка внутренних поверхностей, осуществляется струей высокого давления с моющим раствором, создаваемой универсальной моечной машинкой;
- расход ТМС «ОРЕОН» в 6 – 8 раз меньше существующих рецептур расход – 30 л на одну цистерну;
- время очистки цистерны от нефтяных загрязнений сокращается в 5 – 6 раз – до 30 минут;
- объём очистных сооружений значительно сокращается ввиду компактности и мобильности МПУ;
- моющий раствор и смытый нефтепродукт удаляются в отстойную цистерну так, чтобы не допускалось их скопление в отмываемой емкости;
- нефтепродукт используется по назначению, а водный раствор ТМС возвращается в систему;
- поддержание моющего действия осуществляется добавлением средства в необходимых пропорциях, так как моющий раствор расходуется неоднородно, а также просто долив воды;
- применение ТМС «ОРЕОН» не требует применения специальных средств индивидуальной защиты;
- степень сокращения ручного труда достигает 90 процентов, так как промывальщики по сути выполняют функции операторов технологической установки и ручной труд применяется только при установке моечной машинки в внутрь цистерны и подсоединении нижнего сливного прибора.

4.8. Выводы по главе

1. Разработка комплекса мероприятий, направленных на существенное улучшение условий труда промывальщиков-пропарщиков цистерн, на основе применения беспропарочной химико-механизированной технологии, включает синтез и использование новых высокоэффективных поверхностно-активных веществ – производных 2-гидрокси-3-фенилэтинилтио (селено)-1,4-хинонов.

2. Математическая модель, сформированная для расчёта ингаляционного воздействия на промывальщика-пропарщика основных химических веществ (толуол, керосин, суммарные углеводороды), содержащихся в воздухе рабочей зоны, позволяющая рассчитать среднесуточную потенциальную дозу их воздействия и риск общетоксических эффектов.

3. Проведённые оценка и сравнительный анализ технологий очистки резервуаров от нефтепродуктов показали, что замкнутая химико-механизированная технология имеет преимущество перед технологией промывки-пропарки цистерн.

Основные результаты и выводы диссертационного исследования

1. Известные способы очистки железнодорожных цистерн от нефтепродуктов включают ручные, механизированные (обработка горячей или холодной водой), пропаривание (острый пар) и химико-механизированные (с применением растворителей или технических моющих средств). Наиболее широко используемыми являются промывочно-пропарочные и химико-механизированные способы очистки.

2. Сравнительный анализ условий труда при осуществлении промывочно-пропарочного и химико-механизированного методов очистки позволил установить, что при работе на ППС условия труда классифицируются как вредные 3 степени вредности (3.3) за счет тяжести трудового процесса (3.2), загрязнения воздуха рабочей зоны (3.2), виброакустического фактора (3.1), работы в неблагоприятных микроклиматических условиях (3.2). Применение химико-механизированных методов очистки за счет изменения технологического процесса снижает тяжесть трудового процесса, интенсивность воздействия химического фактора, исключает воздействие виброакустического фактора, работу в условиях высокой влажности и температуры воздуха, что позволяет классифицировать условия труда как допустимые (2).

3. Использование промывочно-пропарочной технологии формирует вероятность возникновения таких профессиональных заболеваний как бронхиальная астма, аллергические заболевания, дерматиты различной этиологии, профессиональная экзема, хроническая интоксикация, радикулопатия пояснично-крестцового уровня, сенсоневральная тугоухость. Внедрение новой химико-механизированной технологии позволяет снизить риск формирования профессиональных заболеваний в 1,6 раза по сравнению с промывочно-пропарочной технологией.

4. Разработка комплекса мероприятий, направленных на существенное улучшение условий труда промывальщиков-пропарщиков цистерн, на основе

применения беспропарочной химико-механизированной технологии, включает синтез и использование новых высокоэффективных поверхностно-активных веществ – производных 2-гидрокси-3-фенилэтинилтио (селено)-1,4-хинонов, Патент РФ на изобретение № 2547823. Предложено и исследовано новое техническое моющее средство, включающее 0,25% производных 1,4-хинонов, 0,75% Na_2SiO_3 , 3,75% Na_2CO_3 , 0,25% смачивателя ОП-10, и 95% H_2O . Доказана эффективность очистки данным ТМС на 98-99 %.

5. Сформирована математическая модель для расчёта ингаляционного воздействия на промывальщика-пропарщика основных химических веществ (толуол, керосин, суммарные углеводороды), содержащихся в воздухе рабочей зоны, позволяющая рассчитать среднесуточную потенциальную дозу их воздействия и риск общетоксических эффектов.

6. Проведённые оценка и сравнительный анализ технологий очистки резервуаров от нефтепродуктов показали, что замкнутая химико-механизированная технология ООО НПО «БалтЭкоРесурс» совместно с новым разработанным ТМС на основе производных оксидов хинонов, не создающих стойких эмульсий, имеет преимущество перед технологией промывки-пропарки цистерн, всё ещё широко применяющейся в транспортной отрасли.

Практические рекомендации.

Модернизация производственных процессов на промывочно-пропарочных предприятиях должна идти в ключе замены пропарки и использования большого количества технической воды на герметичные замкнутые беспропарочные технологии с использованием высокоэффективных ПАВ. Для её реализации подходят синтезированные производные 2-гидрокси-3-фенилэтинилтио (селено)-1,4-хинонов и моющее средство их содержащее, которое не создаёт стойких эмульсий и позволяет осуществлять очистку в замкнутых технологических

системах без использования высоких температур и мощного дегазационного оборудования.

Ввиду изменившихся условий труда необходимо в соответствии с Выпуском 52 ЕТКС переквалифицировать профессию промывальщик – пропарщик цистерн (п.73 - 74) на машиниста моечной установки 3 разряда (п.20) (оператор МПУ).

Список литературы:

1. Евтихин, В.Ф. Очистка резервуаров от остатков и отложений нефтепродуктов: тематический обзор / В.Ф. Евтихин. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1984. – 63 с.
2. Харитоненко, А.Л. Анализ условий труда промывальщиков-пропарщиков цистерн / А.Л. Харитоненко, Я.В. Зачиняев // Матер. III Междунар. конф. «Техносферная и экологическая безопасность на транспорте (ТЭБТРАНС-2012)». – СПб.: ПГУПС. – 21-23 ноября 2012 г. – С. 254-257.
3. В России сокращается парк нефтебензиновых цистерн. [Электронный ресурс] / ИА РЖД Партнер.ру – Информационное агентство. – Режим доступа: <https://www.rzd-partner.ru/zhd-transport/news/v-rossii-sokrashchaetsya-park-neftebenzinovykh-tsistern/> (дата обращения: 20.11.2020).
4. Зачиняев, Я.В. Применение моющих композиций. Экологический аспект / Я.В. Зачиняев, А.Л. Харитоненко, Т.С. Титова // Сборн. науч. ст. V Междунар. конф. «Проблемы науки и образования на современном этапе общественного развития». – СПб.: Астерион. – 8 апреля 2011 г. – С. 138-141.
5. Всё о нефти. [Электронный ресурс] / Добыча нефти. – Режим доступа: <http://vseonefti.ru/upstream/> (дата обращения: 20.11.2020).
6. Правила перевозок жидких грузов наливом в вагонах-цистернах и вагонах бункерного типа для перевозки нефтебитума: Утв. на пятидесятом заседании Совета по железнодорож. транспорту 22.05.2009г. (с изм. от 1.09.2010 г.). – Минск: Тесей. – 2009. – 96 с.
7. ГОСТ 1510-84. Межгосударственный стандарт. Нефть и нефтепродукты. Маркировка, упаковка, транспортирование и хранение. – М.: Стандартинформ, 1986. – 33 с.
8. ВНТП-88 МПС СССР Ведомственные нормы технологического проектирования промывочно-пропарочных станций. – М.: МПС СССР, 1989. – 27 с.

9. Методика проведения инвентаризации выбросов загрязняющих веществ в атмосферу на предприятиях железнодорожного транспорта (расчетным методом): Утв. Министерством транспорта РФ 15 сентября 1992 г. – Екатеринбург: ИД «Урал Юр Издат». - 2008. – 148 с.

10. VOC-Minderungspotenzial beim Transport und Umschlag von Mineralölprodukten mittels Kesselwagen / Dr. Reinhard Joas Alexander, Potrykus Rudolf, Schott Niels-Holger, Peters Jutta Geldermann, Otto Rentz. // Umweltforschungsplan Des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit: BiPRO Beratungsgesellschaft für integrierte Problemlösungen. – München: Umweltbundesamt, 2004. - Texte 12/04. – 67 с.

11. Reinigung. [Электронный ресурс] / Franz Kaminski Gruppe. – Режим доступа: <https://www.kaminski-hameln.de/reinigung> (дата обращения: 20.11.2020).

12. Обзор рынка промывочно-пропарочных предприятий. [Электронный ресурс] / Эй Ти Консалтинг. – Режим доступа: <http://www.atconsult.ru/pps.html> (дата обращения: 20.11.2020).

13. Михайлова Ю., Панченко А. Чистый бизнес. Промывка вагонов переходит на «зелёные» технологии [Электронный ресурс] / Ю. Михайлова, А. Панченко // Гудок: Издательский дом. – 07.09.2009. – № 166. – Режим доступа: <http://www.gudok.ru/newspaper/?ID=712514&archive=2009.09.07> (дата обращения: 20.11.2020).

14. Вторушина Н. Пропарка в частных руках: первые итоги [Электронный ресурс] / Н. Вторушина // РЖД Партнер.Ру - Информационное агентство. – 29.12.2009. – Режим доступа: <http://www.rzd-partner.ru/interviews/comments/349423/> (дата обращения: 09.12.2013).

15. В России проектируется и строится 22 новых НПЗ [Электронный ресурс] / OILRU.COM - информационно-аналитический портал Нефть России. – 14.08.2013. – Режим доступа: <http://www.oilru.com/news/377077/> (дата обращения: 15.02.2018).

16. НОВАТЭК развернется в Усть-Луге. Компания собирается расширить свой НПЗ [Электронный ресурс] / Коммерсант - газета. – 24.01.2020. – Режим

доступа: <https://www.kommersant.ru/doc/4227853> (дата обращения: 20.11.2020).

17. Preventing harm to cleaning workers - EU-Osha - Europa. [Электронный ресурс] / European Agency for safety and health at work. – 2009. – Режим доступа: osha.europa.eu (дата обращения: 20.11.2020).

18. ИОТ РЖД-4100612-ЦДИ-174-2019. Инструкция по охране труда для осмотрщика вагонов и слесаря по ремонту подвижного состава в вагонном хозяйстве ОАО "РЖД" [Электронный ресурс] / Электронный фонд правовой и нормативно-технической документации Техэксперт. – Режим доступа: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_357021/773478396f4940943ba4d251ac2da653dbcab39b/ (дата обращения: 20.11.2020).

19. Типовой технологический процесс работы железнодорожных станций по наливу и сливу нефтегрузов и промывочно-пропарочных предприятий по очистке и подготовке цистерн под перевозку грузов. – М.: МПС СССР, 3 мая 1982г. – № Г-14540. – 125 с.

20. ОСТ 32.13-82 Система стандартов безопасности труда. Подготовка цистерн к наливу и ремонту. Требования безопасности, принят 19.02.1982. [Электронный ресурс] / Электронный фонд правовой и нормативно-технической документации Техэксперт. – Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/495889162> (дата обращения: 20.11.2020).

21. Вильк, М.Ф. Профессиональный риск работников железнодорожного транспорта / М.Ф. Вильк, В.А. Капцов. – М.: Реинформ, - 2007. – 34 с.

22. Гончарова, О.В. Характеристика условий труда и состояние здоровья работников промывочно-пропарочных станций в современных условиях / О.В. Гончарова // Актуальные проблемы здравоохранения на железнодорожном транспорте: Матер. науч.-практич. конф. под ред. О.Н. Сорокина, В.А. Капцова, С.Д. Кривули. - М. - 1999. - С. 59-63.

23. Боярчук, И.Ф. Состояние здоровья рабочих промывочно-пропарочных станций железнодорожного транспорта / И.Ф. Боярчук, И.Н. Цветкова, М.Л. Выдрин // «Гигиена, физиология и эпидемиология на ж.-д. транспорте». – 1976. – № 53. – с. 13-18.

24. Боярчук, И.Ф. Гигиеническая оценка современного технологического процесса обработки цистерн на промывочно-пропарочной станции Черниховка-Восточная / И.Ф. Боярчук, Ю.М. Ракинцев, Ю.В. Осин и др. // Гигиена, физиология и эпидемиология на железнодорожном транспорте: Сб. науч. тр. ВНИИЖГ. - М.: Транспорт, 1976. - Вып. 57. - С. 13-18.

25. Капцов, В.А. Оценка условий труда и состояния здоровья работников промывочно-пропарочных станций / В.А. Капцов, И.Ф. Боярчук, О.В. Гончарова // Гигиена и санитария. - 1999. - №2. - С. 12-16.

26. Боярчук, И.Ф. Основные тенденции заболеваемости с временной утратой трудоспособности рабочих промывочно-пропарочных предприятий железнодорожного транспорта / И.Ф. Боярчук, Ю.В. Осин // «Гигиена, физиология и эпидемиология на ж.-д. транспорте», 1976, № 53, с. 25-30.

27. Суворов, С.В. Профилактика профессиональных заболеваний кожи рабочих железнодорожного транспорта как комплексная гигиеническая проблема. - М.: Транспорт, 1974. - 192 с.

28. Суворов, С.В. Санитарная диагностика причин профессиональных заболеваний / С.В. Суворов // Железнодорожная медицина. - М. - 1993. - Т.3. - С. 166-178.

29. Гигиена и эпидемиология на железнодорожном транспорте. Общая железнодорожная гигиена: Избранные лекции / Под ред. В.А. Капцова. - М., 1997. - Т. 1. - С. 72-101.

30. Промывочно-пропарочная станция Барбаров: готовность №1. [Электронный ресурс] / Жыццё Палесся. – Режим доступа: <https://www.mazyr.by/2015/05/promyvochno-proparochnaya-stanciya-barbarov-gotovnost-1/> (дата обращения: 20.11.2020).

31. Об утверждении Списков производств, работ, профессий, должностей и показателей, дающих право на льготное пенсионное обеспечение Постановление от 26 января 1991 года N 10. [Электронный ресурс] / Справочно-правовая система «КонсультантПлюс». – Режим доступа: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_136448/ (дата обращения: 20.11.2020).

32. Федеральный закон от 28.12.2013 №400-ФЗ "О страховых пенсиях" [Электронный ресурс] / Справочно-правовая система «КонсультантПлюс». – Режим доступа: http://www.consultant.ru/document/Cons_doc_LAW_156525/ (дата обращения: 20.11.2020).

33. Постановление Правительства РФ от 25 февраля 2000 года N 162 «Об утверждении перечня тяжелых работ и работ с вредными или опасными условиями труда, при выполнении которых запрещается применение труда женщин». [Электронный ресурс] / Справочно-правовая система «КонсультантПлюс». – Режим доступа: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_26328/ (дата обращения: 20.11.2020).

34. Приказ Минтруда России от 18 июля 2019 г. №512н “Об утверждении перечня производств, работ и должностей с вредными и (или) опасными условиями труда, на которых ограничивается применение труда женщин”. [Электронный ресурс] / Справочно-правовая система «КонсультантПлюс». – Режим доступа: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_331608/ (дата обращения: 20.11.2020).

35. Постановление Госкомтруда СССР и Президиума ВЦСПС от 25 октября 1974 года № 298/П-22. [Электронный ресурс] / Справочно-правовая система «КонсультантПлюс». – Режим доступа: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_72595/ (дата обращения: 20.11.2020).

36. Постановление Госкомтруда СССР и Президиума ВЦСПС от 21 ноября 1975 года № 273/П-20 «Об утверждении Инструкции о порядке применения Списка производств, цехов, профессий и должностей с вредными условиями труда». [Электронный ресурс] / Справочно-правовая система «КонсультантПлюс». – Режим доступа: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_9030/ (дата обращения: 20.11.2020).

37. Трудовой кодекс Российской Федерации Федеральный Закон РФ от 30.12.2001г. № 197-ФЗ [Электронный ресурс] / Справочно-правовая система «КонсультантПлюс». – Режим доступа: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_34683/ (дата обращения:

20.11.2020).

38. Канализация населенных мест и промышленных предприятий / Н. И. Лихачев, И.И. Ларин, С.А. Хаскин и др.; Под общ. ред. В.Н. Самохина. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Стройиздат, 1981. – 639 с.

39. Зачиняев, Я.В. Применение моющих композиций. Экологический аспект / Я.В. Зачиняев, А.Л. Харитоненко, Т.С. Титова // Сборн. науч. ст. V Междунар. конф. «Проблемы науки и образования на современном этапе общественного развития». – СПб.: Астерион. – 8 апреля 2011 г. – С. 138-141.

40. Харитоненко А.Л. Исследование процесса очистки промышленных ёмкостей и агрегатов от загрязнений органической и неорганической природы [Электронный ресурс] / А.Л. Харитоненко, Я.В. Зачиняев, Т.С. Титова, Ю.В. Сергиенко // Научно-популярный журнал Novainfo: – Режим доступа: <https://novainfo.ru/article/?nid=221> (дата обращения: 20.11.2020).

41. Зачиняев, Я.В. Исследование процесса очистки ёмкостей и агрегатов от загрязнений органической и неорганической природы / Я.В. Зачиняев, А.Л. Харитоненко, Т.С. Титова, // Труды IX Междунар. конф. «Инновации в науке и образовании – 2011». – Калининград: КГТУ. – Ч.1. - 18-20 октября 2011г. – С. 25-23.

42. Зачиняев Я.В., Харитоненко А.Л., Титова Т.С, Сергиенко Ю.В. Технология очистки промышленных ёмкостей и агрегатов от загрязнений органической и неорганической природы // Экология и промышленность России. – 2012. – № 3. – С. 53-57.

43. Зачиняев Я.В. Сравнительные характеристики технических моющих средств [Электронный ресурс] / Я.В. Зачиняев, А.Л. Харитоненко, Т.С. Титова, Ю.В. Сергиенко // Научно-популярный журнал Novainfo: – Режим доступа: <http://www.novainfo.ru/archive/8/sravnitelnye-harakteristiki-tehnicheskikh-mouushchih-sredstv> (дата обращения: 30.05.14).

44. Харитоненко А.Л., Зачиняев Я.В. Очистка резервуаров от нефтепродуктов с помощью технических моющих средств, содержащих новые

поверхностно-активные вещества // Безопасность жизнедеятельности. – 2018. – №. 10 (214). – С. 36 - 43.

45. Позднышев, Г.Н. Стабилизация и разрушение эмульсий / Г.Н. Позднышев. - М.: Недра, 1982. - 222 с.

46. Смирнов, Ю.С. Химическое деэмульгирование нефти как основа ее промысловой подготовки / Ю.С. Смирнов, Н.Т. Мелошенко // Нефтяное хозяйство. - 1989. - № 8. - С. 46-50.

47. Ребиндер, П.А. Вступительная статья к переводу книги: В. Клейтон. Эмульсии, их теория и техническое применение / П.А. Ребиндер, К.А. Поспелова. – М.: ИЛ, 1950. – 11 с.

48. Рабей, И.Л. Очистка нефтеналивных судов и ёмкостей от нефтепродуктов / И.Л. Рабей и др. – М.: Транспорт, 1976. – 136 с.

49. Бедрик, Б.Г. Растворители и составы для очистки машин и механизмов: Справ. Изд. / Б.Г. Бедрик, П.В. Чулков, С.И. Калашников. – М.: Химия, 1989. – 176 с.

50. Гловацкий, Е.А. Влияние промежуточного слоя на эффективность обезвоживания нефти в резервуарах / Е.А. Гловацкий // СибНИИНП. – 1980. - Вып. 17. - С. 104-107.

51. Гловацкий, Е.А. Экспериментальное исследование процесса разделения водонефтяных эмульсий в аппаратах отстойниках / Е.А. Гловацкий, В.В. Черепнин // СибНИИНП. – 1981. - Вып. 22. - С. 70-76.

52. Еремин, И.Н. Исследование и разработка отстойников для подготовки нефти / И.Н. Еремин // ВНИИСПТнефть. - 1980. - С. 81-88.

53. Отстойник для разрушения эмульсий: А. с. 889093 СССР: МПК В 02 С 4/44 / Р.И. Мансуров, И.Н. Еремин, Т.Г. Скрябина, Н.С. Маринин, Ю.Д. Малясов, Н.М. Байков // Б.И. – 1981. – С. 46.

54. Еремин, И.Н. Интенсификация обезвоживания нефтяных эмульсий: Автореф. дис. канд. техн. наук: 05.17.07 / Еремин Иван Николаевич. - Уфа, 1985. – 24 с.

55. Патент РФ на полезную модель № 198642: МПК В01D 21/02(2006/01); заявитель и патентообладатель Ю.В.Сергиенко.- 2020107627/05(012251); заявл. 18.02.2020; опубл. 21.07.2020, Бюл. № 21. – 8с.: ил./ Сергиенко Ю.В., Зачиняев Я.В., Сергиенко А.М., Зачиняева А.В., Ковалева Л.И., Харитоненко А.Л., Ковалёва Н.А. // Отстойная емкость модульной передвижной моющей установки.

56. Харитоненко А.Л., Я.В. Зачиняев, Ю.А. Гладилин, Ю.В. Сергиенко Модульные передвижные установки с воздействием на водонефтяные эмульсии магнитным полем // Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук. – 2012. – № 3 (38). – С. 45-48.

57. Ребиндер, П.А. Поверхностные явления в дисперсных системах. Коллоидная химия: Избранные труды / П.А. Ребиндер. - М.: Наука, 1978. - 365 с.

58. Состав для разрушения водонефтяных эмульсий, ингибирующий асфальтосмолопарафиновые отложения: Пат. 2124552 Рос. Федерация: МПК С10G33/04 / Ю.В. Шамрай, Р.Г. Шакирзянов, М.Н. Лисицына, В.Н. Хлебников, З.Х. Садриев; заявитель и патентообладатель Научно-исследовательский институт по нефтепромысловой химии; Товарищество с ограниченной ответственностью "Научно- технологического центра "ЭНТ"; заявл. 97101936/04; опубл. 10.01.1999. – 2 с.: ил.

59. Деэмульгирующая композиция для обезвоживания и обессоливания водонефтяных эмульсий: Пат. 2155206 Рос. Федерация: МПК С10G33/00, В01D17/00 / В.Е. Сомов, Г.Д. Залищевский, Н.В. Лаптев, О.М. Варшавский, Л.П. Зайченко; заявитель и патентообладатель ООО "Производственное объединение "Киришинефтеоргсинтез"; заявл. 98100984/04; опубл. 27.08.2000. – № 1. – 10 с.: ил.

60. Способ обезвоживания нефти: Пат. 2125081 Рос. Федерация: МПК С10G33/04 / В.Ф. Лесничий, В.П. Баженов, Л.М. Шипигузов, В.М. Шуверов, Н.И. Кобяков, А.И. Антропов, В.Г. Рябов, Ю.Г. Герин, О.В. Поздеев, В.А. Веселкин; заявитель и патентообладатель Товарищество с ограниченной ответственностью "Флэк"; заявл. 97107567/04; опубл. 20.01.1999. – 7 с.: ил.

61. Состав для обезвоживания и обессоливания нефти, обладающий также свойствами ингибитора общей и микробиологической коррозии: Пат. 2147599 Рос. Федерация: МПК С10G33/04 / Г.А.Тудрий; Н.И. Рябинина; А.С. Назмутдинова; В.Д. Чернова; Н.Р. Иванова; Н.В. Борисова; заявитель и патентообладатель ОАО Научно-исследовательский институт по нефтепромысловой химии; заявл. 98103494/04; опубл. 20.04.2000. – 3 с.: ил.

62. Гурвич, Л.М. Многофункциональные композиции ПАВ в технологических операциях нефтедобычи / Л.М. Гурвич, Н.М. Шерстнев. - М.: ВНИИОЭНГ, 1994. – 226 с.

63. Сидоров С.А., Блоцкий В.Л., Додонов В.Ф., Енгулатова В.П. Испытания // Химия и технология топлив и масел. - 1996. - № 5. - С. 20.

64. Шаммазов, А.М. Физико-химическое воздействие на перекачиваемые жидкости / А.М. Шаммазов, Ф.Р. Хайдаров, В.В. Шайдаков; Под ред. проф. Е.И. Ишемгужина. – Уфа: Монография, 2003. – 187 с.

65. Приказ Минздравсоцразвития России от 26.04.2011 № 342н (ред. от 12.12.2012) Об утверждении Порядка проведения аттестации рабочих мест по условиям труда [Электронный ресурс] / Справочно-правовая система «КонсультантПлюс». – Режим доступа: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_113977/ (дата обращения: 20.11.2020).

66. Федеральный закон РФ от 28.12.13 № 426-ФЗ О специальной оценке условий труда. [Электронный ресурс] / Справочно-правовая система «КонсультантПлюс». – Режим доступа: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_156555/ (дата обращения: 20.11.2020).

67. Харитоненко А.Л. Априорная оценка профессионально-производственного риска здоровью промывальщиков–пропарщиков цистерн // Безопасность жизнедеятельности. – 2020. – №. 10. – С. 20 - 27.

68. Аксенов, В.А. Оценка влияния химической компоненты воздуха рабочей зоны на профессиональную заболеваемость работников транспорта / В.А. Аксенов, А.М. Завьялов, В.Е. Бурак, Е.А. Сорокина. // Наука и техника транспорта. – 2019. – № 4. – С. 74-79.

69. Распоряжение ОАО «РЖД» от 14 января 2020 года N 27/р Об утверждении Инструкции по охране труда для осмотрщика вагонов, осмотрщика-ремонтника вагонов и слесаря по ремонту подвижного состава в вагонном хозяйстве ОАО "РЖД" ИОТ РЖД-4100612-ЦДИ-174-2019 [Электронный ресурс] / Справочно-правовая система «КонсультантПлюс». – Режим доступа: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_176084/ (дата обращения: 20.11.2020).

70. Харитоненко А.Л., Зачиняев Я.В., Титова Т.С., Сергиенко Ю.В. К вопросу об оценке условий труда работников промывочно-пропарочных предприятий при воздействии химического фактора // Матер. XI Междунар. конф. «Современные проблемы гуманитарных и естественных наук». – М: Спецкнига. – 26-27 июня 2012г. – С. 79-82.

71. Харитоненко А.Л. Проведение специальной оценки условий труда работников, занимающихся очисткой резервуаров // Сборник трудов LXXVI Всерос. науч.-технич. конф. студ., асп. и мол. ученых «Транспорт: проблемы, идеи, перспективы.» – СПб: ПГУПС. – 18-25 апреля 2016г. – С. 374-379.

72. Методические рекомендации. МР 2.2.0138-18. 2.2. Гигиена. Гигиена труда. Оценка профессионального риска на химических производствах. [Электронный ресурс] / Справочно-правовая система «КонсультантПлюс». – Режим доступа: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_330473/ (дата обращения: 20.11.2020).

73. Харитоненко А.Л., Зачиняев Я.В., Сергиенко Ю.В. Анализ факторов производственной среды и трудового процесса на примере условий труда промывальщиков-пропарщиков цистерн // Техничко-технологические проблемы сервиса. – 2012. – № 4 (22). – С. 87-90.

74. Кривуля, С.Д. Гигиенический мониторинг при транспортировке массовых химических грузов железнодорожным транспортом / С.Д. Кривуля, В.А. Капцов, И.Ф. Боярчук. – М.: ВНИИЖГ, 2001. – 477 с.

75. Гончарова О.В. Характеристика условий труда и состояния здоровья работников промывочно-пропарочных станций в современных условиях» /

Сборник тезисов докладов науч.-практич. конф. «Актуальные проблемы здравоохранения на железнодорожном транспорте». – Муром, 1999. – С. 59-63.

76. Сулейманов, М.М. Охрана труда в нефтяной промышленности / М.М. Сулейманов, Г.С. Газарян, Э.Г. Манвелян, А.Б. Тимощук. – М.: Недра, 1980. – 392 с.

77. Р 2.2.1766-03. Гигиена труда. Руководство по оценке профессионального риска для здоровья работников. Организационно-методические основы, принципы и критерии оценки. [Электронный ресурс] / Справочно-правовая система «КонсультантПлюс». – Режим доступа: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_130907/ (дата обращения: 20.11.2020).

78. Сачкова, О.С. Оценка условий труда работников как индикатор экологигиенической безопасности / О.С. Сачкова, Е.А. Ованесова // Проблемы безопасности российского общества. – 2018. – № 1. – С. 54-57.

79. Приказ Министерства труда и социальной защиты РФ от 19 августа 2016г. №438н об утверждении Типового положения о системе управления охраной труда. [Электронный ресурс] / Справочно-правовая система «КонсультантПлюс». – Режим доступа: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_205968/ (дата обращения: 20.11.2020).

80. ГОСТ 12.0.230.4-2018. Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Системы управления охраной труда. Методы идентификации опасностей на различных этапах выполнения работ. [Электронный ресурс] / Электронный фонд правовой и нормативно-технической документации Техэксперт. – Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/1200160464> (дата обращения: 20.11.2020).

81. ГОСТ 12.0.230.5-2018. Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Системы управления охраной труда. Методы оценки риска для обеспечения безопасности выполнения работ. [Электронный ресурс] / Электронный фонд правовой и нормативно-технической документации Техэксперт. – Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/1200160465> (дата обращения: 20.11.2020).

82. ГОСТ 12.0.230.6-2018. Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Системы управления охраной труда. Обеспечение совместимости системы управления охраной труда с другими системами управления. [Электронный ресурс] / Электронный фонд правовой и нормативно-технической документации Техэксперт. – Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/1200160466> (дата обращения: 20.11.2020).

83. Приказ Федеральной службы по труду и занятости (Роструда) от 21 марта 2019 г. №77. Об утверждении Методических рекомендаций по проверке создания и обеспечения функционирования системы управления охраной труда. [Электронный ресурс] / Справочно-правовая система «КонсультантПлюс». – Режим доступа: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_322223/ (дата обращения: 20.11.2020).

84. Постановление Правительства РФ от 1 сентября 2012 г. N 875. Об утверждении Положения о федеральном государственном надзоре за соблюдением трудового законодательства и иных нормативных правовых актов, содержащих нормы трудового права. [Электронный ресурс] / Справочно-правовая система «КонсультантПлюс». – Режим доступа: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_134735/ (дата обращения: 20.11.2020).

85. Методические рекомендации МосМР 2.1.9.003 – 03. Расчет доз при оценке риска многосредового воздействия химических веществ. [Электронный ресурс] / Электронный фонд правовой и нормативно-технической документации Техэксперт. – Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/456013008> (дата обращения: 20.11.2020).

86. Постановление Главного государственного санитарного врача РФ от 13.02.2018 N 25. Об утверждении гигиенических нормативов ГН 2.2.5.3532-18 "Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны. [Электронный ресурс] / Справочно-правовая система «КонсультантПлюс». – Режим доступа: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_296440/ (дата обращения: 20.11.2020).

87. Р 2.1.10.1920-04. Руководство по оценке риска для здоровья населения при воздействии химических веществ, загрязняющих окружающую среду. [Электронный ресурс] / Электронный фонд правовой и нормативно-технической документации Техэксперт. – Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/1200037399> (дата обращения: 20.11.2020).

88. Методические рекомендации МосМР 2.1.9.004-03. Критерии оценки риска для здоровья населения приоритетных химических веществ, загрязняющих окружающую среду. [Электронный ресурс] / Справочно-правовая система «КонсультантПлюс». – Режим доступа: <http://www.consultant.ru/cons/cgi/online.cgi?req=doc&base=MLAW&n=94612#0916214337436697> (дата обращения: 20.11.2020).

89. Alder, K. Darstellung von p-Chinon-epoxyden / K. Alder, F.H. Flock, H. Beumling // Chem.Ber. – 1960. - Bd.93, №8. – S. 1896-1899.

90. Зачиняев, Я.В. Взаимодействие оксидов хинонов с некоторыми нуклеофильными реагентами / Я.В. Зачиняев, А.И. Бобров, Н.Е. Анциферова, Н.Л. Лысенко. – Черкассы, 1987. – 8 с. – Деп. в ОНИИТЭХИМ 02.07.1987, № 837-хп.

91. Зачиняев, Я.В. 2-Фенилэтинилтиолят калия и 2-фенил-этинилселенолят калия / Я.В. Зачиняев, Д.С. Орлов // Реактивы и особо чистые вещества. – 1980. – Вып.6. – С. 51-53.

92. Зачиняев Я.В. Реакции оксидов хинонов с некоторыми нуклеофильными реагентами [Электронный ресурс] / Я.В. Зачиняев, А.В. Зачиняева, А.Л. Харитоненко, Т.С. Титова, Л.И. Ковалева // Научно-популярный журнал Novainfo: – Режим доступа: <http://www.novainfo.ru/archive/14/reakcii-oksidov-hinonov-s-nekotorymi-nukleofilnymi-reagentami> (дата обращения: 30.05.14).

93. Зачиняев Я.В., Зачиняева А.В., Харитоненко А.Л., Титова Т.С., Ковалева Л.И. Синтез поверхностно-активных веществ. Взаимодействие оксидов хинонов с бромоводородной кислотой, 2-фенилэтинилтиолятом калия и 2-фенилэтинилселенолятом калия // Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук. – 2013. – №06 (53). – С.41-44.

94. Нормальный

октадециловый

эфир

перфторполиоксаполипропиленкарбоновой кислоты в качестве поверхностно-активного вещества и моющее средство его содержащее: Пат. 2390531 Рос. Федерация: МПК C08G65/48, C11D1/08, C11D3/06, C11D3/075, C11D3/08 / Ю.В. Сергиенко, М.Б. Межидов, Я.В. Зачиняев, Д.С. Орлов; заявитель и патентообладатель Ю.В. Сергиенко; заявл. 21.04.08.; опубл. 27.05.10. – 8 с.: ил.

95. Ашмарин, И.П. Быстрые методы статистической обработки и планирования экспериментов / И.П. Ашмарин, Н.Н. Васильев, В.А. Амбросов.- Л.: Изд-во ЛГУ, 1975. - 76 с.

96. Джонсон, Н. Статистика и планирование эксперимента в технике и науке. Методы обработки данных / Н. Джонсон, Ф. Лион.- Пер. с англ./ Под ред. Э.К. Лецкого.- М.: Мир, 1980.- С. 259 – 305.

97. Патент РФ на изобретение № 2547823: МПК C07C 50/00 C11D 3/08 C11D 3/10; заявитель и патентообладатель Я.В. Зачиняев.- 2013152521/04; заявл. 26.11.13; опубл. 10.04.15, Бюл. № 10-2015. – 8с.: ил./ Зачиняев Я.В., Харитоненко А.Л., Сергиенко Ю.В., Титова Т.С., Зачиняева А.В., Ковалева Л.И. // Производные 2-гидрокси-3-фенилэтинилтио (селено)-1,4-хинонов в качестве поверхностно-активных веществ и моющее средство их содержащее.

98. Харитоненко А.Л., Зачиняев Я.В., Титова Т.С., Сергиенко Ю.В. Анализ методов очистки и промывки поверхностей от углеводородных загрязнений с применением технических моющих средств при транспортировке, переработке и хранении нефтепродуктов // Экология и промышленность России. – 2012. – № 9. – С. 82-85.

99. Летальные дозы веществ. [Электронный ресурс] / Химия и токсикология. – Режим доступа: <http://chemister.ru/Database/Tables/ld.php?pageNum=31> (дата обращения: 20.11.2020).

100. ГН 2.1.6.3492-17. Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе городских и сельских поселений. [Электронный ресурс] / Справочно-правовая система «КонсультантПлюс». –

Режим доступа: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_287450/ (дата обращения: 20.11.2020).

101. Поверхностно-активные вещества. [Электронный ресурс] / История развития коллоидной химии. – Режим доступа: <https://www.sites.google.com/site/kolloidnaahimia/tiksotropia-sinerezis-i-drugie-krasivye-slovau-liofilnye-i-strukturirovannye-sistemy/poverhnostno-aktivnye-vesestva/>. (дата обращения: 20.11.2020).

102. Коротенько о ПАВ. [Электронный ресурс] / Ярмарка мастеров. – Режим доступа: <https://www.livemaster.ru/topic/826673-korotenko-o-pav-strashno-net> (дата обращения: 20.11.2020).

103. Силикат натрия. [Электронный ресурс] / Студворк. – Режим доступа: <https://studwork.org/spravochnik/himiya/himicheskie-soedineniya/silikat-natriya> (дата обращения: 20.11.2020).

104. ГОСТ 8433-81. Вещества вспомогательные ОП-7 и ОП-10. Технические условия [Электронный ресурс] / Электронный фонд правовой и нормативно-технической документации Техэксперт. – Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/1200020245> (дата обращения: 20.11.2020).

105. ГОСТ 12.1.007-76. Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности (с Изменениями N 1, 2). [Электронный ресурс] / Электронный фонд правовой и нормативно-технической документации Техэксперт. – Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/5200233> (дата обращения: 20.11.2020).

106. Саенко В.В. Нефтяная промышленность России: сценарии сбалансированного развития // Открытый семинар «Экономические проблемы энергетического комплекса» (Семинар А.С. Некрасова). – М.: ИНП РАН. – 29 мая 2012. – 32 с.

107. Харитоненко А.Л., Зачиняев Я.В., Титова Т.С. Технология очистки от загрязнений твердых поверхностей металлоконструкций и загрязненных территорий // Сборн. материалов II Междунар. конф. «Социально-экономические,

исторические и культурные аспекты регионального развития». – Старая Русса: Старорусская типография. – 18 мая 2011г. – С. 205-208.

108. История. [Электронный ресурс] / ООО Научно-производственная компания «ПромЭкоТех». – Режим доступа: <http://www.rosecotech.com> (дата обращения: 20.11.2020).

109. Способ очистки твердой поверхности и моющая композиция, предназначенная для использования в способе: Пат. 2170630 Рос. Федерация: МПК В08В3/02, В08В9/093, С11D1/52 / Ю.В. Сергиенко, О.Н. Трухин, А.В. Копачев, Я.В. Зачиняев, Л.Ч. Соков, О.Ю. Сокова; заявитель и патентообладатель Леда'с (Германия) Юрий Сидоров (DE); заявл. 2000121945/12; опубл. 20.07.2001. – 5 с.: ил.

110. Харитоненко А.Л., Зачиняев Я.В, Копытенкова О.И. Химико-механизированные способы очистки резервуаров от нефтепродуктов как наиболее соответствующие критериям, предъявляемым к наилучшим доступным технологиям // Матер. I Всерос. науч.-практич. конф. «Современные проблемы пожарной безопасности: Теория и практика (FireSafety 2019)» – Уфа, 2019. – Том 1. - С. 52-59.

111. Постановление Главного государственного санитарного врача РФ от 21.06.2016 N 81. Об утверждении СанПиН 2.2.4.3359-16 "Санитарно-эпидемиологические требования к физическим факторам на рабочих местах [Электронный ресурс] / Электронный фонд правовой и нормативно-технической документации Техэксперт. – Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/420362948> (дата обращения: 20.11.2020).

112. Методические рекомендации по расчету теплоизоляции комплекта индивидуальных средств защиты работающих от охлаждения и времени допустимого пребывания на холоде. утв. Рук. деп. госсанэпиднадзора Минздрава от 25 октября 2001 года № 11-0/279-09. [Электронный ресурс] / Электронный фонд правовой и нормативно-технической документации Техэксперт. – Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/901837315> (дата обращения: 20.11.2020).

113. Харитоненко А.Л. Обеспечение безопасных условий труда при работе на открытой территории в условиях Арктической климатической зоны // Матер. Междунар. науч.-практич. конф «Арктика: Современные подходы к производственной и экологической безопасности в нефтегазовом секторе» – Тюмень. – 27 ноября 2019. - Том 1. - С. 196-199.

114. МР 2.2.9.2311-07. Профилактика стрессового состояния работников при различных видах профессиональной деятельности. [Электронный ресурс] / Справочно-правовая система «КонсультантПлюс». – Режим доступа: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_83834/ (дата обращения: 20.11.2020).

115. Методические рекомендации МР 2.2.7.2129-06. Режимы труда и отдыха работающих в холодное время на открытой территории или в неотапливаемых помещениях. [Электронный ресурс] / Справочно-правовая система «КонсультантПлюс». – Режим доступа: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_67073/ (дата обращения: 20.11.2020).

116. Приказ Минздравсоцразвития России от 16.02.2009 N 45н (ред. от 20.02.2014) Об утверждении норм и условий бесплатной выдачи работникам, занятым на работах с вредными условиями труда, молока или других равноценных пищевых продуктов, Порядка осуществления компенсационной выплаты в размере, эквивалентном стоимости молока или других равноценных пищевых продуктов, и Перечня вредных производственных факторов, при воздействии которых в профилактических целях рекомендуется употребление молока или других равноценных пищевых продуктов. [Электронный ресурс] / Справочно-правовая система «КонсультантПлюс». – Режим доступа: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_87094/ (дата обращения: 20.11.2020).

117. Приказ Минздравсоцразвития РФ от 19.04.2010 N 245н О внесении изменений в Нормы и условия бесплатной выдачи работникам, занятым на работах с вредными условиями труда, молока или других равноценных пищевых

продуктов, которые могут выдаваться работникам вместо молока, утвержденные Приказом Министерства здравоохранения и социального развития Российской Федерации от 16 февраля 2009 г. N 45н. [Электронный ресурс] / Справочно-правовая система «КонсультантПлюс». – Режим доступа: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_100513/ (дата обращения: 20.11.2020).

118. Харитоненко, А.Л. Обеспечение пожаровзрывобезопасности процессов очистки резервуаров, загрязнённых нефтепродуктами // Матер. II Междунар. науч.-практич. конф. «Проблемы обеспечения безопасности (Безопасность 2020)» – Уфа, 2020. – С. 144-146.

119. Стручалин, В.Г. Анализ взрывоопасных зон при заполнении цистерн нефтегрузами / В.Г. Стручалин, В.М. Пономарев, В.Ю. Навценя. // Мир транспорта. – 2014. – Т. 12. – № 3 (52). – С. 184-191.

120. Постановление Правительства РФ от 25.04.2012 № 390. Правила противопожарного режима в Российской Федерации [Электронный ресурс] / Справочно-правовая система «КонсультантПлюс». – Режим доступа: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_129263/ (дата обращения: 20.11.2020).

121. РД 39-22-113-78. Руководящий документ. Временные правила защиты от проявлений статического электричества на производственных установках и сооружениях нефтяной и газовой промышленности. М.: Министерство нефтяной промышленности СССР, 1979. – 18 с.

122. Моечная машинка ММТ-5. [Электронный ресурс] / ООО «Компания «ОЛМИКА» – 2013. – Режим доступа: <http://mmt5.olmika.ru/inform.html> (дата обращения: 1.11.13).

123. Медведев, В.И. К вопросу обеспечения безопасности перевозок сжиженных углеводородных газов в железнодорожных вагонах-цистернах / В.И. Медведев, З.П. Ощепков, М.Е. Корягин. // Вестник Сибирского государственного университета путей сообщения. – 2018. – № 4 (47). – С. 49-57.

124. Зачиняев, Я.В. Исследование процесса очистки котлов коммунально-бытовых машин и агрегатов от загрязнений органической и неорганической природы / Я.В. Зачиняев, Р.Г. Лепеш, И.С. Игнатчик // Технико-технологические проблемы сервиса. – 2008. - № 3. – С. 6-11.

125. Донцов, С.А. Оценка токсичности почв промывочно-пропарочных станций - фактор комплексной безопасности труда. / С.А. Донцов, С.Г. Ивахнюк, А.Ю. Лебедев // Вестник Санкт-Петербургского Университета ГПС МЧС России. – 2012. – № 3. – С. 6-14.

126. Извещение о проведении запроса котировок цен ОАО «ПГК» на право заключения договора на сбор, транспортировку и утилизацию опасных производственных отходов с территории ППС ст. Кириши. [Электронный ресурс] / ОАО «Первая грузовая компания». – Режим доступа: <http://pgkweb.ru/Attachment.aspx?Id=859> (дата обращения: 23.06.2013г.).

127. Методические рекомендации по выявлению деградированных и загрязненных земель. Управление охраны почв и земельных ресурсов Минприроды РФ. Управление мониторинга земель и охраны почв Роскомзема РФ. Письмо Роскомзема от 27.03.1995 N 3-15/582. [Электронный ресурс] / Электронный фонд правовой и нормативно-технической документации Техэксперт. – Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/902101153> (дата обращения: 20.11.2020).

128. Временная методика определения предотвращенного экологического ущерба. Государственный комитет Российской Федерации по охране окружающей среды, 09.03.1999. [Электронный ресурс] / Справочно-правовая система «КонсультантПлюс». – Режим доступа: <http://www.consultant.ru/cons/cgi/online.cgi?req=doc&base=EXP&n=278825#02031410644628976> (дата обращения: 20.11.2020).

129. Прогноз социально-экономического развития Российской Федерации на 2017 год и на плановый период 2018 и 2019 годов (разработан Минэкономразвития России). [Электронный ресурс] / Справочно-правовая система «КонсультантПлюс». – Режим доступа:

http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_281493/ (дата обращения: 20.11.2020).

130. Постановление Правительства РФ от 04.11.2006 N 639. Об утверждении Методики исчисления размера вреда, причиненного водным объектам вследствие нарушения водного законодательства. [Электронный ресурс] / Электронный фонд правовой и нормативно-технической документации Техэксперт. – Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/902012653> (дата обращения: 20.11.2020).

131. Харитоненко А.Л. Копытенкова О.И. Инновационные технологии в развитии способов очистки резервуаров от нефтепродуктов с применением поверхностно-активных веществ // Доклады XXI Междунар. науч.-практич. конф. «Современные проблемы экологии.» – Тула: Инновационные технологии. – 30 октября 2018г. – С. 38-40.

132. Государственный доклад Минприроды. О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2010 году. [Электронный ресурс] / Справочно-правовая система «КонсультантПлюс». – Режим доступа: <http://www.consultant.ru/cons/cgi/online.cgi?req=doc&base=EXP&n=539470> (дата обращения: 20.11.2020).

133. Абросимов А.А. Экология переработки углеводородных систем / Под ред. д-ра хим. наук, проф. М.Ю. Доломатова, д-ра техн. наук, проф. Э.Г. Теляшева. М.: Химия, 2002. 608 с.

134. Постановление Главного государственного санитарного врача РФ от 30.04.2003 N 78. О введении в действие ГН 2.1.5.1315-03 (вместе с "ГН 2.1.5.1315-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. Гигиенические нормативы", утв. Главным государственным санитарным врачом РФ 27.04.2003 [Электронный ресурс] / Электронный фонд правовой и нормативно-технической документации Техэксперт. – Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/901862249> (дата обращения: 20.11.2020).

135. Харитоненко А.Л., Зачиняев Я.В., Титова Т.С., Сергиенко Ю.В.

Влияние технологий по очистке резервуаров от нефтепродуктов на окружающую среду // Экологическая химия. – 2013. – Т. 22, № 4. – С. 198-202.

ООО «НПО «БалтЭкоРесурс»

Россия, 199004, Санкт-Петербург, тел/факс: +7 (812) 922-61-89;
www.rosecotech.com e-mail: uvlas@rambler.ru.

УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор
 ООО «НПО «БалтЭкоРесурс»

Сергиенко Ю. В.



АКТ от 18.06.2013г.

о использовании результатов кандидатской диссертационной работы Харитоненко Александра Леонидовича "Экологические аспекты химико-механизированной технологии очистки резервуаров, загрязненных нефтью и нефтепродуктами"

Комиссия в составе:

Председатель Сергиенко Ю. В.

Члены комиссии;

Главный инженер

ООО «НПО «БалтЭкоРесурс» Сидельников Б. П.

Заместитель генерального директора

ОАО «Саранский ВРЗ» Цейрханов Р. К.

Составили настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы Харитоненко Александра Леонидовича "Экологические аспекты химико-механизированной технологии очистки резервуаров, загрязненных нефтью и нефтепродуктами", представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук, использованы в научно-производственной деятельности ООО «НПО «БалтЭкоРесурс» по адресу Республика Мордовия г. Саранск Александровское шоссе, 9 на территории ОАО «Саранский ВРЗ».

При проведении исследования химико-механизированной очистки на экспериментальной установке в виде:

1. Отработки методов применения новой моющей композиции в процессе отмывки ж/д цистерн.

Мойка осуществляется водоструйным способом, с применением моющего раствора, путем гидравлического воздействия на слой нефтепродукта высоконапорной струи посредством моющей машинки-гидромонитора. Давление струи моющего раствора обеспечивает проникновение в поверхностный слой нефтепродукта без создания брызг, которые при отрыве от поверхности могут создавать заряды статического электричества.

Программа исследований

- Проверка работоспособности оборудования.
- Проверка взаимодействия основных узлов.

- Проверка качества промывки отмываемой поверхности.
- Проверка контрольного времени на отмыв.
- Проверка удобства эксплуатации, обслуживания и полнота комплектности.
- Проверка качества собранного нефтепродукта после отмыва.
- Проверка газовой среды после промывки.

2. Для мойки ж/д цистерны применяется метод оборотного водопользования, при котором моющий раствор используется многократно. Циркуляция моющего раствора происходит по замкнутому циклу.

Отмыв производится согласно плана проведения работ и технологического процесса, при этом время промывки не должно превышать 1/2 часа.

Все работы по исследованию осуществляются в соответствии с требованиями, предъявленными к оборудованию и отмываемой поверхности согласно ГОСТ 1510-84, «Правилами безопасности в нефтяной и газовой промышленности» и инструкцией по их ремонту.

Использование указанных результатов позволяет:

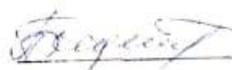
- Значительно сократить энергозатраты;
- Отказаться от строительства и обслуживания очистных сооружений;
- Значительно сократить производственные площади;
- Замкнутый цикл, позволяет отказаться от утилизации нефтесодержащей воды;
- Полный сбор нефтеостатков, позволяет дальнейшее их использование, исключая захоронение на спецполигонах.
- Позволяет повысить безопасность процесса промывки для обслуживающего персонала;
- Значительно сокращается времени промывки, в результате чего увеличивается количество промываемых емкостей без привлечения дополнительных мощностей, что позволяет увеличить производительность (в том числе - пропускную способность) участка подготовки вагонов-цистерн к ремонту и под погрузку;
- Отвечает самым высоким современным экологическим требованиям, предъявляемым к подобного рода производствам.

Результаты внедрялись при выполнении НИР по темам: повысить качество очистки отмываемых поверхностей резервуаров, сократить время очистки, а также сократить средства, затрачиваемые на процесс очистки.

Председатель комиссии

 Ю. В. Сергиенко

Члены комиссии:

 Б. П. Сидельников.

 Р. К. Цейрханов

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Общество с ограниченной ответственностью «Научно-производственное
объединение «БалтЭкоРесурс»

Код ОКП 24 8350

Группа У22

УТВЕРЖДАЮ



**Вещество алифатическое неионогенное
«ПХМ-1,4-хинонов»**

Технические условия

ТУ 2483-001-7814584982-2013

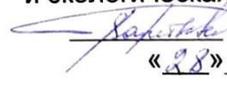
(вводятся впервые)

Дата введения 07.11.2013 г.

Листов 12

РАЗРАБОТАНО

Аспирант кафедры «Техносферная
и экологическая безопасность» ПГУПС

 А.Л. Харитоненко
«28» октября 2013 г.

Санкт-Петербург 2013 г.

Настоящие технические условия распространяются на поверхностно активное вещество алифатическое неионогенное «ПХМ-1,4-хинонов» (Производные 1,4-хинонов моющие) далее по тексту – вещество.

Вещество представляет собой продукт взаимодействия оксидов хинонов (*п*-бензохинона, толухинона и *п*-нафтохинона) с ацетиленовыми тиолями и селенолями в инертной среде.

Предназначено:

- для изготовления ТМС (техническое моющее средство), применяемых для отмычки различных поверхностей и грунтов от углеводородов;
- снятия масляных, жировых, белковых, механических, загрязнений с металлических, стеклянных, фаянсовых, эмалированных, керамических конструкций и изделий.

Вещество «ПХМ-1,4-хинонов» выпускается для промышленного применения.

Пример обозначения продукции при заказе:

Вещество «ПХМ-1,4-хинонов» по ТУ 2483-001-7814584982-2013.

Перечень документов, на которые даны ссылки в настоящих технических условиях, приведён в приложении Б.

1. Технические требования

1.1. Вещество должно соответствовать требованиям настоящих технических условий и изготавливаться по технологической документации, утвержденной в установленном порядке. Вещество представляет собой 2,3-дигидро-2-гидрокси-3-фенилэтинилселено-1,4-нафтохинон. Т. пл. 360 °С. Коричневые кристаллы. (Из водного этанола). Вещество «ПХМ-1,4-хинонов» применяется в виде кристаллов.

1.2. Применяемое вещество должно соответствовать требованиям действующей нормативной документации.

1.3. Контроль качества вещества «ПХМ-1.4-хинонов» осуществляется по паспорту поставщика, по органолептическим и физико-химическим показателям, приведенным в Таблице 1.

Таблица 1

Наименование показателя	ПХМ	Метод испытания
1. Внешний ПХМ	Кристаллическое вещество (коричневого цвета)	По 4.2
2. Запах	Свойственный применяемому сырью	По 4.3
3. Водородный показатель рН 4,0% раствора, в пределах	9,0 - 9,5	По 4.3
4. Плотность компонента г/ см ³ в пределах	1,03-1,05	По 4.4
5 Массовая доля нерастворимого осадка, %, в пределах	1,05 –1,10	По 4.4

1.4 Упаковка

1.4.1 Вещество «ПХМ-1,4-хинонов» упаковывают в транспортную тару: мешки полиэтиленовые по ГОСТ 17811-78, помещённые в мешки бумажные по ГОСТ 2226-88 марок БМ, ПМ, ВМП;

1.4.2 Степень заполнения тары - 95% (объём) –40 кг.

1.4.3 Полиэтиленовые мешки герметизируют в соответствии с разд. 4 ГОСТ 3885-73.

1.4.4 Допускается применение других видов потребительской и транспортной тары по согласованию с потребителем.

1.5 Маркировка

1.5.1 Транспортную маркировку производят по ГОСТ 14192-96 с нанесением основных, дополнительных, информационных надписей и манипуляционных знаков: "Верх", "Беречь от влаги", "Хрупкое. Осторожно".

Груз не является опасным и по ГОСТ 19433-88 не классифицируется.

1.5.2 На каждое тарное место наклеивают этикетку с указанием:

- наименование предприятия - изготовителя (его товарный знак),
- местонахождение предприятия изготовителя,
- наименование продукта,
- номер партии,
- масса нетто, 40 кг,
- дата изготовления,
- гарантийный срок хранения –1год,
- рекомендации по применению,
- обозначение настоящих технических условий.

1.5.3 Этикетку наклеивают подходящим клеем или закрепляют липкой лентой. Допускается применение самоклеющихся этикеток.

1.6 Охрана окружающей среды

1.6.1 При производстве средства необходимо соблюдать санитарно - гигиенические требования безопасности к охране окружающей среды.

1.6.2 Защита атмосферного воздуха в производственных помещениях обеспечивается тщательной герметизацией технологического оборудования, тары, устройством вентиляционных отсосов в местах возможного пыления исходных реагентов.

1.6.3. Применяемые поверхностно-активные вещества (ПАВ) по склонности к биораспаду классифицируются как мягкие, удаляемые на сооружениях биоочистки на 80-95 %.

2. Требования безопасности

2.1 Вещество - малотоксичный реагент 4 класса опасности по ГОСТ 12.1.007-76, пожаровзрывобезопасно.

2.2 Вещество «ПХМ-1,4-хинонов» обладает слабым раздражающим действием. При попадании на слизистую оболочку глаз необходимо промыть большим количеством воды.

2.3 Производственные помещения должны быть оборудованы приточно-вытяжной вентиляцией по ГОСТ 12.4.021-75.

2.4 При производстве и фасовке средства каждый работающий должен быть обеспечен средствами индивидуальной защиты: хлопчатобумажными халатами по ГОСТ 12.4.131-83, ГОСТ 12.4.132-83, резиновыми перчатками по ГОСТ 20010-74, очками защитными по ГОСТ 12.4.013-83, полотенцами по ГОСТ 11027-71.

2.5 В случае просыпания средства оно должно быть собрано любым способом и, в случае невозможности использования его по назначению, собранное вещество разбавляют водой до pH= 7-8 и сливают в канализацию.

3. Правила приёмки

3.1 Приёмку средства производят по ГОСТ 3885-73. Каждая партия продукта должна сопровождаться документом о качестве - паспортом по ГОСТ 2.601-68.

4. Методы испытаний

4.1 Отбор проб

4.1.1 Пробы отбирают в соответствии с ГОСТ 3885-73.

4.2 Определение внешнего вида

4.2.1 Внешний вид определяют визуальным осмотром средних проб средства, помещённых в стаканы по ГОСТ 25336-82.

4.3 Определение запаха

4.3.1 Запах средней пробы определяют органолептически при комнатной температуре.

4.4 Определение водородного показателя

4.4.1 Аппаратура и реактивы

- иономер универсальный ЭВ-74 или другой прибор с погрешностью измерения не превышающей $\pm 0,05$ рН,
- весы лабораторные типа ВЛР-1 по ГОСТ 24104-88,
- колба мерная вместимостью 100 см³ по ГОСТ 1770-74,
- вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72

4.4.2 Проведение испытаний, определение водородного показателя.

Значение рН определяют при температуре 20 ± 2 °С. Перед определением рН производят калибровку шкалы по буферным растворам со значениями, близкими к рН рабочего раствора средства.

Для определения рН средства ПХМ берут навеску средства массой 4,00 г с точностью до 0,01 г, помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доливают дистиллированную воду до метки. Раствор перемешивают, выдерживают 20 минут и полученным раствором ополаскивают электроды, затем производят измерение рН раствора.

Для определения рН раствора ПХМ ополаскивают электроды и производят измерение рН.

4.5 Определение плотности

4.5.1 Аппаратура

- весы лабораторные типа ВЛР-1 по ГОСТ 24104-88,
- цилиндры мерные по ГОСТ 18481-81 Е вместимостью 200 см³, 1000 см³,
- стакан стеклянный химический по ГОСТ 18481-81 вместимостью 200 см³,
- колба мерная вместимостью 100 см³, по ГОСТ 1770-74,
- ареометр по ГОСТ 18481-81.

4.5.1.1 Определение насыпной плотности средства ПХМ

Вещество ПХМ насыпают в стакан доверху, излишки удаляют. Стакан со веществом взвешивают. Насыпную плотность ρ , кг/м³ определяют по формуле:

$$\rho = \frac{M_2 - M_1}{V_{ст}}, \quad (4.1)$$

где M_2 и M_1 - массы измерительного стакана со веществом ПХМ и без него (соответственно), кг,

$V_{ст}$ - объем измерительного стакана, м³.

4.5.1.2 Определение плотности средства ПХМ.

В цилиндр вместимостью 1000 см³ наливают вещество около 1000 см³, в раствор помещают ареометр и отмечают его показания по нижнему мениску.

4.6 Определение массовой доли нерастворимого осадка

4.6.1 Аппаратура и реактивы

- колба мерная вместимостью 100 см куб. по ГОСТ 1770-74,
- воронка Бюхнера по ГОСТ 9147-80,
- ткань капроновая,
- весы лабораторные типа ВЛР-1 по ГОСТ 24104-88,
- вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

4.6.1.1 Определение массовой доли нерастворимого осадка средства ПХМ.

Навеску средства около 4,00 г, взвешенную на аналитических весах, помещают в колбу мерную вместимостью 100 см³ и доводят водой до метки, растворяют в течение 20-30 мин., затем фильтруют под вакуумом через фильтр из капроновой ткани, предварительно взвешенный и помещенный в воронку Бюхнера. После окончания фильтрования осадок на фильтре подсушивают на воздухе на крышке сушильного шкафа до постоянного веса и взвешивают.

4.6.1.2 Обработка результатов

Массовую долю нерастворимого осадка средства X, %, вычисляют по формуле

$$X = \frac{m_1 - m_2}{4,00} \cdot 100 \quad (4.2)$$

где m_1 - масса фильтра с осадком, г,
 m_2 - масса фильтра, г,
 4,00 - масса навески средства, г.

4.6.1.3 Определение массовой доли нерастворимого осадка средства ПХМ.

В мерную колбу вместимостью 100 см³ при температуре (30 ± 2) °С наливают вещество до метки. Содержимое колбы фильтруют под вакуумом через фильтр из капроновой ткани, предварительно взвешенный и помещенный в воронку Бюхнера. После окончания фильтрования осадок на фильтре подсушивают на воздухе на крышке сушильного шкафа до постоянного веса и взвешивают.

4.6.1.4 Обработка результата

Массовую долю нерастворимого осадка средства X %, вычисляют по формуле

$$X = \frac{m_1 - m_2}{100} \cdot 100 \quad (4.3)$$

где m_1 - масса фильтра с осадком, г,
 m_2 - масса фильтра, г,
 100 - масса навески средства, г.

4.7 Определение моющей способности

4.7.1 Аппаратура и реактивы

- весы лабораторные типа ВЛР-1 по ГОСТ 24104-88,
- цилиндр мерный по ГОСТ 18481-81 вместимостью 100 см³,
- стакан стеклянный химический по ГОСТ 18481-81 вместимостью 100 см³,
- мешалка с механическим приводом,
- металлические пластинки размером 35x25x3 мм,
- вода дистиллированная по ГОСТ 6709-76,

4.7.2. Определение моющей способности вещества ПХМ.

На весах берут навеску вещества ПХМ в количестве 8 г. В цилиндре при температуре 18-20 °С наливают 200 см³ дистиллированной воды. Воду и навеску ПХМ помещают в стакан и при перемешивании нагревают до 50-60°С и растворяют. Металлические пластинки обезжиривают бензином, спиртом или ацетоном, высушивают до постоянного веса и взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,0001 г. На каждую пластинку наносят мазут в количестве 0,1-0,4 г и взвешивают, помещая пластины на чашку весов незагрязнённой стороной. Загрязнённые пластинки при механическом перемешивании помещают в стакан с раствором ПХМ, в течении 5 мин. при температуре 30 °С выдерживают их. Через 5 мин. после погружения в раствор пластинки извлекают, промывают дистиллированной водой, сушат до постоянного веса и взвешивают.

4.7.3 Обработка результатов

Моющую способность α , % (масс), определяют по формуле

$$\alpha = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \cdot 100 \quad (4.4)$$

где m_1 - первоначальная масса пластинки, г,
 m_2 - масса пластинки с загрязнением, г,
 m_3 - масса пластинки после мытья, г.

4.8 Внешний вид упаковки и маркировку проверяют визуально.

5. Транспортирование и хранение

5.1 Транспортирование и хранение средства производят в соответствии с требованиями ГОСТ 6-15-90.4-90.

5.2 Дополнительные условия хранения

Вещество ПХМ хранят при температуре от минус 50 до плюс 40 °С.

6. Рекомендации по применению

6.1 Рекомендации по применению вещества приведены в приложении А настоящих Технических условий.

7. Гарантии изготовителя

7.1. Изготовитель гарантирует соответствие средства требованиям настоящих технических условий при соблюдении потребителем правил эксплуатации, хранения и транспортировки.

7.2. Срок хранения средства - 1 год со дня изготовления.

7.3. По истечении гарантийного срока хранения вещество пригодно для дальнейшего использования по назначению при соответствии его показателей требованиям и нормам, указанным в пунктах Таблицы 1 настоящих технических условий.

Приложение А
(обязательное)

Рекомендации по применению

Вещество ПХМ используется в виде кристаллического порошка. Приготовление вещества ПХМ осуществляют в любой ёмкости путём перемешивания 1 кг порошка в 40-50 л воды. Наибольшая эффективность отмыва достигается при температуре 50-70°C.

При необходимости отмыва сильнозагрязнённых поверхностей, а также при температурах ниже 30°C рекомендуется увеличивать дозу порошка в полтора - два раза.

Готовую смесь используют в технических моющих средствах, предназначенных для отмыва почв и поверхностей от углеводов, жировых и масляных загрязнений в соответствии со специальными инструкциями.

Приложение Б
(обязательное)

ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНЫЕ ДОКУМЕНТЫ

Обозначение документа, на который дана ссылка	Номер раздела, подраздела, пункта, подпункта, приложения, разрабатываемого документа, в котором дана ссылка
ГОСТ 2.601-88	3.1
ГОСТ 12.1.007-71	2.1
ГОСТ 12.4.013-83	2.4
ГОСТ 12.4.021-75	2.3
ГОСТ 12.4.131-83	2.4
ГОСТ 12.4.132-83	2.4
ГОСТ 1770-74	4.4.1 , 4.6.1
ГОСТ 2226-88	1.4.1
ГОСТ 2991-85	1.4.7
ГОСТ 3885-73	1.4.3 , 1.4.4 , 1.4.5 , 3.1 , 4.1.1
ГОСТ 5044-79	1.4.1
ГОСТ 6709-72	4.4.1 , 4.6.1 , 4.7.1
ГОСТ 9147-80	4.6.1
ГОСТ 12301-81	1.4.7
ГОСТ 13841-79	1.4.7
ГОСТ 14192-96	1.5.1
ГОСТ 17811-78	1.4.1
ГОСТ 18481-81Е	4.5.1 , 4.7.1
ГОСТ 19360-74	1.4.1
ГОСТ 19433-88	1.5.1
ГОСТ 20010-74	2.4
ГОСТ 24104-88	4.4.4 , 4.5.1 , 4.6.1 , 4.7.1
ГОСТ 25336- 82	4.2.1
ОСТ 6-15-90.4-90	5.1
ГОСТ 8433-81	1.2

ЛИТЕРАТУРА

1. Вредные химические вещества. Неорганические соединения элементов I-IV групп, Л.: Химия.- 1988.- С. 512.
2. Предельно-допустимые концентрации вредных веществ в воздухе рабочей зоны, 1989. Вредные вещества. Л., 1988, Список ОБУВ а.в. № 4417-87 от 28.07.87.
3. Николаев С.Х. и др. Действие на органы зрения некоторых химических продуктов, содержащих ПАВ и сырья, применяемого для их производства. Вопросы экспериментальной токсикологии новых синтетических продуктов. Краснодар: 1982, С. 31-49.
4. Вредные вещества в промышленности.- Т.1.- Органические вещества. Справочник.- Изд. 7-е,1976.
5. Можаяев Е.А. Загрязнение водоёмов поверхностно-активными веществами. М.: Медицина, 1976.- С. 94.
6. Поверхностно-активные вещества и моющие средства. Справочник под ред. А.А. Абрамзона.- Л.: Химия, Л.О.- 1979.
7. Carpenter C. et. al. Noxicol. a. Appl. Pharmacol.- 1971.- V.18, N 1.- P. 35-40.
8. Зачиняев Я.В., Бобров А.И., Анциферова Н.Е., Лысенко Н.Л. Взаимодействие оксидов хинонов с некоторыми нуклеофильными реагентами.- Деп. 02.07.1987, № 837-хп 87, 8 с. Библиогр.: 3 назв.- ОНИИТЭХИМа (г. Черкассы). Представлено Калининградским гос. университетом.
9. Зачиняев Я.В. Реакции α,β -непредельных тиолятов и селенолятов с N-арил-С-хлоргидразонами и производными 1,4-хинонов. Дис...канд. хим. наук. 02.00.03. Л.: ЛТИ им. Ленсовета.- 1988.- 168 с.
10. Зачиняев Я.В. Реакции α,β -непредельных тиолятов и селенолятов с N-арил-С-хлоргидразонами и производными 1,4-хинонов. Автореф. дис...канд. хим. наук. 02.00.03. Л.: ЛТИ им. Ленсовета.- 1988.- 19 с.
11. Зачиняев Я.В., Зачиняева А.В., Харитоненко А.Л., Титова Т.С., Ковалева Л.И. Синтез поверхностно-активных веществ. Взаимодействие оксидов хинонов с бромоводородной кислотой, 2-фенилэтинилтиолятом калия и 2-фенилэтинилселенолятом калия // Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук.- 2013.- № 6 (53).- С. 41-44.

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Общество с ограниченной ответственностью «Научно-производственное объединение «БалтЭкоРесурс»

Код ОКП 23 8320

Группа У22

УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор
ООО НПО «БалтЭкоРесурс»
А.М. Сергиенко
« 28 » ноября 2013 г.



Средство моющее техническое «ОРЕОН»

Технические условия

ТУ 2383-002-7814584982-2013

(вводятся впервые)

Дата введения 25.11.2013 г.

Листов 12

РАЗРАБОТАНО

Аспирант кафедры «Техносферная
и экологическая безопасность» ПГУПС

 А.Л. Харитоненко
« 18 » ноября 2013 г.

Санкт-Петербург

Настоящие технические условия распространяются на средство моющее техническое ОРЕОН (Очищающий раствор ёмкостей от нефтепродуктов) далее по тексту – средство.

Средство представляет собой смесь ПХМ производных 1,4-хинонов (производных 2-гидрокси-3-фенилэтинилтио(селено)-1,4-хинонов), силиката натрия, карбоната натрия и смачивателя ОП – 10.

Средство предназначено:

- для отмыва от нефти и нефтепродуктов различных поверхностей и грунтов;
- снятия масляных, жировых, белковых, механических, загрязнений с металлических, стеклянных, фаянсовых, эмалированных, керамических конструкций и изделий.

Средство моющее техническое ОРЕОН выпускается в модификации для промышленного применения.

Пример обозначения продукции при заказе: Средство моющее техническое ОРЕОН по ТУ 2383-001-7814584982-2013.

Перечень документов, на которые даны ссылки в настоящих технических условиях, приведён в приложении Б.

1. Технические требования

1.1. Средство должно соответствовать требованиям настоящих технических условий и изготавливаться по технологической документации, утвержденной в установленном порядке. Средство представляет собой смесь производных 1,4-хинонов, силиката натрия, карбоната натрия и смачивателя ОП – 10. Средство «ОРЕОН» применяется в виде 4,0 % водного раствора, в котором компонент 1 и компонент 2 используются в соотношении 2,1:1.

1.2. Применяемое сырьё должно соответствовать требованиям действующей нормативной документации, указанной в рецептуре.

Производные ПХМ (Производные 1,4-хинонов моющие)

Силикат натрия – Na_2SiO_3

Карбонат натрия – Na_2CO_3

Смачиватель ОП – 10 (ГОСТ 8433-81)

1.3. Контроль качества по компоненту 1 осуществляется по паспорту поставщика, по компоненту 2 осуществляют по органолептическим и физико-химическим показателям, приведенным в Таблице 1.

Таблица 1

Наименование показателя	ОРЕОН	Метод испытания
1. Внешний вид 1 компонент 2 компонент	Гель белого (желтоватого) цвета Порошок белого (желтоватого) цвета	По 4.2
2. Запах	Свойственный применяемому сырью	По 4.3
3. Водородный показатель pH 4,0% раствора, в пределах	9,0 - 9,5	По 4.3
4. Плотность 4,0%, г/см ³ раствора в пределах	1,03-1,05	По 4.4
5. Плотность компонента г/ см ³ в пределах	1,05 – 1,10	По 4.4
7. Массовая доля нерастворимого осадка, %, в пределах	0,1-0,2	По 4.4
8. Моющая способность при t = 30-70°C, %, не менее	98-99	По 4.5

1.4 Упаковка

1.4.1 Средство ОРЕОН упаковывают в транспортную тару:

Компонент 1, мешки полиэтиленовые по ГОСТ 17811-78, помещённые в мешки бумажные по ГОСТ 2226-88 марок БМ, ПМ, ВМП;

Компонент 2, барабаны стальные по ГОСТ 5044-79 тип II; контейнеры мягкие специализированные по ТУ 6-19-264-87 типов МКР-1, ОМ-1,0. При фасовке средства в стальные барабаны применяют мешки-вкладыши по ГОСТ 19360-74.

1.4.2 Степень заполнения тары - 95% (объём) –250 кг.

1.4.3 Полиэтиленовые мешки герметизируют в соответствии с разд. 4 ГОСТ 3885-73.

1.4.4 Допускается применение других видов потребительской и транспортной тары по согласованию с потребителем.

1.5 Маркировка

1.5.1 Транспортную маркировку производят по ГОСТ 14192-96 с нанесением основных, дополнительных, информационных надписей и манипуляционных знаков: "Верх", "Беречь от влаги", "Хрупкое. Осторожно".

Груз не является опасным и по ГОСТ 19433-88 не классифицируется.

1.5.2 На каждое тарное место наклеивают этикетку с указанием:

- наименование предприятия - изготовителя (его товарный знак),
- местонахождение предприятия изготовителя,
- наименование продукта,
- номер партии,
- масса нетто, 250 кг,
- дата изготовления,
- гарантийный срок хранения –1год,
- рекомендации по применению,
- обозначение настоящих технических условий.

1.5.3 Этикетку наклеивают подходящим клеем или закрепляют липкой лентой. Допускается применение самоклеющихся этикеток.

1.6 Охрана окружающей среды

1.6.1 При производстве средства необходимо соблюдать санитарно - гигиенические требования безопасности к охране окружающей среды.

1.6.2 Защита атмосферного воздуха в производственных помещениях обеспечивается тщательной герметизацией технологического оборудования, тары, устройством вентиляционных отсосов в местах возможного пыления исходных реагентов.

1.6.3. Применяемые поверхностно-активные вещества (ПАВ) по склонности к биораспаду классифицируются как мягкие, удаляемые на сооружениях биоочистки на 80-95 %.

2. Требования безопасности

2.1 Средство - малотоксичный реагент 4 класса опасности по ГОСТ 12.1.007-76, пожаровзрывобезопасно.

2.2 Средство ОРЕОН обладает слабым раздражающим действием. При попадании на слизистую оболочку глаз необходимо промыть большим количеством воды.

2.3 Производственные помещения должны быть оборудованы приточно-вытяжной вентиляцией по ГОСТ 12.4.021-75.

2.4 При производстве и фасовке средства каждый работающий должен быть обеспечен средствами индивидуальной защиты: хлопчатобумажными халатами по ГОСТ 12.4.131-83, ГОСТ 12.4.132-83, резиновыми перчатками по ГОСТ 20010-74, очками защитными по ГОСТ 12.4.013-83, полотенцами по ГОСТ 11027-71.

2.5 В случае пролива или просыпания средства оно должно быть собрано любым способом и, в случае невозможности использования его по назначению, собранное средство разбавляют водой до pH= 7-8 и сливают в канализацию.

3. Правила приёмки

3.1 Приёмку средства производят по ГОСТ 3885-73. Каждая партия продукта должна сопровождаться документом о качестве - паспортом по ГОСТ 2.601-68.

4. Методы испытаний

4.1 Отбор проб

4.1.1 Пробы отбирают в соответствии с ГОСТ 3885-73.

4.2 Определение внешнего вида

4.2.1 Внешний вид определяют визуальным осмотром средних проб средства, помещённых в стаканы по ГОСТ 25336-82.

4.3 Определение запаха

4.3.1 Запах средней пробы определяют органолептически при комнатной температуре.

4.4 Определение водородного показателя

4.4.1 Аппаратура и реактивы

- иономер универсальный ЭВ-74 или другой прибор с погрешностью измерения не превышающей $\pm 0,05$ рН,
- весы лабораторные типа ВЛР-1 по ГОСТ 24104-88,
- колба мерная вместимостью 100 см³ по ГОСТ1770-74,
- вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72

4.4.2 Проведение испытаний, определение водородного показателя.

Значение рН определяют при температуре 20 ± 2 °С. Перед определением рН производят калибровку шкалы по буферным растворам со значениями, близкими к рН рабочего раствора средства.

Для определения рН средства ОРЕОН берут навеску средства массой 4,00 г с точностью до 0,01 г, помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³. и доливают дистиллированную воду до метки. Раствор перемешивают, выдерживают 20 минут и полученным раствором ополаскивают электроды, затем производят измерение рН раствора.

Для определения рН раствора ОРЕОН ополаскивают электроды и производят измерение рН.

4.5 Определение плотности

4.5.1 Аппаратура

- весы лабораторные типа ВЛР-1 по ГОСТ 24104-88,
- цилиндры мерные по ГОСТ 18481-81 Е вместимостью 200 см³, 1000 см³,
- стакан стеклянный химический по ГОСТ 18481-81 вместимостью 200 см³,
- колба мерная вместимостью 100 см³, по ГОСТ 1770-74,
- ареометр по ГОСТ 18481-81.

4.5.1.1 Определение насыпной плотности средства ОРЕОН

Средство ОРЕОН насыпают в стакан доверху, излишки удаляют. Стакан со средством взвешивают. Насыпную плотность ρ , кг/м³ определяют по формуле:

$$\rho = \frac{M_2 - M_1}{V_{ст}}, \quad (4.1)$$

где M_2 и M_1 - массы измерительного стакана со средством ОРЕОН и без него (соответственно), кг,

$V_{ст}$ - объём измерительного стакана, м³.

4.5.1.2 Определение плотности средства ОРЕОН.

В цилиндр вместимостью 1000 см³ наливают средство около 1000 см³, в раствор помещают ареометр и отмечают его показания по нижнему мениску.

4.6 Определение массовой доли нерастворимого осадка

4.6.1 Аппаратура и реактивы

- колба мерная вместимостью 100 см.куб. по ГОСТ 1770-74,
- воронка Бюхнера по ГОСТ 9147-80,
- ткань капроновая,
- весы лабораторные типа ВЛР-1 по ГОСТ 24104-88,
- вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

4.6.1.1 Определение массовой доли нерастворимого осадка средства ОРЕОН.

Навеску средства около 4,00 г, взвешенную на аналитических весах, помещают в колбу мерную вместимостью 100 см³ и доводят водой до метки, растворяют в течении 20-30 мин., затем фильтруют под вакуумом через фильтр из капроновой ткани, предварительно взвешенный и помещенный в воронку Бюхнера. После окончания фильтрования осадок на фильтре подсушивают на воздухе на крышке сушильного шкафа до постоянного веса и взвешивают.

4.6.1.2 Обработка результатов

Массовую долю нерастворимого осадка средства X, %, вычисляют по формуле

$$X = \frac{m_1 - m_2}{4,00} \cdot 100 \quad (4.2)$$

где m_1 - масса фильтра с осадком г,
 m_2 - масса фильтра, г,
 4,00 - масса навески средства, г.

4.6.1.3 Определение массовой доли нерастворимого осадка средства ОРЕОН.

В мерную колбу вместимостью 100 см³ при температуре (30 ± 2) °С наливают средство до метки. Содержимое колбы фильтруют под вакуумом через фильтр из капроновой ткани, предварительно взвешенный и помещенный в воронку Бюхнера. После окончания фильтрования осадок на фильтре подсушивают на воздухе на крышке сушильного шкафа до постоянного веса и взвешивают.

4.6.1.4 Обработка результата

Массовую долю нерастворимого осадка средства X %, вычисляют по формуле

$$X = \frac{m_1 - m_2}{100} \cdot 100 \quad (4.3)$$

где m_1 - масса фильтра с осадком, г ,
 m_2 - масса фильтра, г ,
 100 - масса навески средства, г .

4.7 Определение моющей способности

4.7.1 Аппаратура и реактивы

- весы лабораторные типа ВЛР-1 по ГОСТ 24104-88,
- цилиндр мерный по ГОСТ 18481-81 вместимостью 100 см³,
- стакан стеклянный химический по ГОСТ 18481-81 вместимостью 100 см³,
- мешалка с механическим приводом,
- металлические пластинки размером 35x25x3 мм,
- вода дистиллированная по ГОСТ 6709-76,

4.7.2. Определение моющей способности средства ОРЕОН.

На весах берут навеску средства ОРЕОН в количестве 8 г. В цилиндре при температуре (18-20) °С наливают 200 см³ дистиллированной воды. Воду и навеску ОРЕОН помещают в стакан и при перемешивании нагревают до 50-60°С и растворяют. Металлические пластинки обезжиривают бензином, спиртом или ацетоном, высушивают до постоянного веса и взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,0001 г. На каждую пластинку наносят мазут в количестве 0,1-0,4 г и взвешивают, помещая пластины на чашку весов незагрязнённой стороной. Загрязнённые пластинки при механическом перемешивании помещают в стакан с раствором ОРЕОН, в течении 5 мин. при температуре 30 °С выдерживают их. Через 5 мин. после погружения в раствор пластинки извлекают, промывают дистиллированной водой, сушат до постоянного веса и взвешивают.

4.7.3 Обработка результатов

Моющую способность α , % (масс), определяют по формуле

$$\alpha = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \cdot 100 \quad (4.4)$$

где m_1 - первоначальная масса пластинки, г,
 m_2 - масса пластинки с загрязнением, г,
 m_3 - масса пластинки после мытья, г.

4.8 Внешний вид упаковки и маркировку проверяют визуально.

5. Транспортирование и хранение

5.1 Транспортирование и хранение средства производят в соответствии с требованиями ГОСТ 6-15-90.4-90.

5.2 Дополнительные условия хранения

Средство ОРЕОН хранят при температуре от минус 50 до плюс 40 °С.

6. Рекомендации по применению

6.1 Рекомендации по применению средства приведены в приложении А настоящих технических условий.

7. Гарантии изготовителя

7.1. Изготовитель гарантирует соответствие средства требованиям настоящих технических условий при соблюдении потребителем правил эксплуатации, хранения и транспортировки.

7.2. Срок хранения средства - 1 год со дня изготовления.

7.3. По истечении гарантийного срока хранения средство пригодно для дальнейшего использования по назначению при соответствии его показателей требованиям и нормам, указанным в пунктах Таблицы 1 настоящих технических условий.

Приложение А
(обязательное)

Рекомендации по применению

Моющее средство ОРЕОН используется в виде водного раствора. Приготовление раствора ОРЕОН осуществляют в любой ёмкости путём растворения 1 кг порошка в 40-50 л воды. Наибольшая эффективность отмыва достигается при температуре 50-70°C.

При необходимости отмыва сильнозагрязнённых поверхностей, а также при температурах ниже 30°C рекомендуется увеличивать дозу порошка в два раза.

Готовый раствор используют в технических средствах, предназначенных для отмыва почв и поверхностей от нефти, нефтепродуктов, жировых и масляных загрязнений в соответствии со специальными инструкциями.

ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНЫЕ ДОКУМЕНТЫ

Обозначение документа, на который дана ссылка	Номер раздела, подраздела, пункта, подпункта, приложения, разрабатываемого документа, в котором дана ссылка
ГОСТ 2.601-88	3.1
ГОСТ 12.1.007-71	2.1
ГОСТ 12.4.013-83	2.4
ГОСТ 12.4.021-75	2.3
ГОСТ 12.4.131-83	2.4
ГОСТ 12.4.132-83	2.4
ГОСТ 1770-74	4.4.1 , 4.6.1
ГОСТ 2226-88	1.4.1
ГОСТ 2991-85	1.4.7
ГОСТ 3885-73	1.4.3 , 1.4.4 , 1.4.5 , 3.1 , 4.1.1
ГОСТ 5044-79	1.4.1
ГОСТ 6709-72	4.4.1 , 4.6.1 , 4.7.1
ГОСТ 9147-80	4.6.1
ГОСТ 12301-81	1.4.7
ГОСТ 13841-79	1.4.7
ГОСТ 14192-96	1.5.1
ГОСТ 17811-78	1.4.1
ГОСТ 18481-81Е	4.5.1 , 4.7.1
ГОСТ 19360-74	1.4.1
ГОСТ 19433-88	1.5.1
ГОСТ 20010-74	2.4
ГОСТ 24104-88	4.4.4 , 4.5.1 , 4.6.1 , 4.7.1
ГОСТ 25336- 82	4.2.1
ОСТ 6-15-90.4-90	5.1
ГОСТ 8433-81	1.2

ЛИТЕРАТУРА

1. Вредные химические вещества. Неорганические соединения элементов I-IV групп, Л.: Химия.- 1988.- С. 512.
2. Предельно-допустимые концентрации вредных веществ в воздухе рабочей зоны, 1989. Вредные вещества. Л., 1988, Список ОБУВ а.в. № 4417-87 от 28.07.87.
3. Николаев С.Х. и др. Действие на органы зрения некоторых химических продуктов, содержащих ПАВ и сырья, применяемого для их производства. Вопросы экспериментальной токсикологии новых синтетических продуктов. Краснодар: 1982, С. 31-49.
4. Вредные вещества в промышленности.- Т.1.- Органические вещества. Справочник.- Изд. 7-е, 1976.
5. Можаяев Е.А. Загрязнение водоёмов поверхностно-активными веществами. М.: Медицина, 1976.- С. 94.
6. Поверхностно-активные вещества и моющие средства. Справочник под ред. А.А. Абрамзона.- Л.: Химия, Л.О.- 1979.
7. Carpenter C. et. al. Noxicol. a. Appl. Pharmacol.- 1971.- V.18, N 1.- P. 35-40.
8. Зачиняев Я.В., Бобров А.И., Анциферова Н.Е., Лысенко Н.Л. Взаимодействие оксидов хинонов с некоторыми нуклеофильными реагентами.- Деп. 02.07.1987, № 837-хп 87, 8 с. Библиогр.: 3 назв.- ОНИИТЭХИМа (г. Черкассы). Представлено Калининградским гос. университетом.
9. Зачиняев Я.В. Реакции α,β -непредельных тиолятов и селенолятов с N-арил-С-хлоргидразонами и производными 1,4-хинонов. Дис...канд. хим. наук. 02.00.03. Л.: ЛТИ им. Ленсовета.- 1988.- 168 с.
10. Зачиняев Я.В. Реакции α,β -непредельных тиолятов и селенолятов с N-арил-С-хлоргидразонами и производными 1,4-хинонов. Автореф. дис...канд. хим. наук. 02.00.03. Л.: ЛТИ им. Ленсовета.- 1988.- 19 с.
11. Зачиняев Я.В., Зачиняева А.В., Харитоненко А.Л., Титова Т.С., Ковалева Л.И. Синтез поверхностно-активных веществ. Взаимодействие оксидов хинонов с бромоводородной кислотой, 2-фенилэтинилтиолятом калия и 2-фенилэтинилселенолятом калия // Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук.- 2013.- № 6 (53).- С. 41-44.