

Лабораторные методы оценки эффективности диспергентов, применяемых в различных странах при ликвидации разливов нефти в морских условиях

© 2021. Б. А. Ананченко¹, к. х. н., руководитель НОЦ,
С. Г. Литвинец¹, к. с.-х. н., доцент, проректор,
Е. А. Мартинсон¹, к. т. н., доцент, директор института,
А. В. Николаева², к. г. н., член-корр. РАЕН, начальник отдела,
М. А. Трошин², к. т. н., в. н. с.,

¹Вятский государственный университет,

610000, Россия, г. Киров, ул. Московская, д. 36,

²Научно-исследовательский институт трубопроводного транспорта,
117186, Россия, г. Москва, Севастопольский проспект, д. 47а,

e-mail: ba_ananchenko@vyatsu.ru

Использование диспергентов является составной частью планов мероприятий в чрезвычайных ситуациях по ликвидации разливов нефти на море в различных странах. В Российской Федерации (РФ) диспергенты могут применяться в соответствии с документом СТО 318.4.02-2005. Документ носит рекомендательный характер и предусматривает предварительные экологические исследования в рамках процедур анализа совокупной экологической выгоды с прохождением Государственной экологической экспертизы. В правилах приведены сведения о диспергируемости некоторых сортов нефти, попадание которых в морские акватории РФ наиболее вероятно. В случае отсутствия в документе определённого нефтепродукта необходимо экспериментально проверить его эффективность, при этом указаний на использование конкретной методики нет. В связи с этим необходим анализ современного состояния данной проблемы и её решения в различных странах.

В работе обобщается исторически сложившийся опыт использования лабораторных методов оценки эффективности диспергентов и подходов при проведении тестирования в странах Европы и Северной Америки, проводится анализ их достоинств и недостатков. Рассматриваются различные методы количественной оценки эффективности диспергента и факторы, оказывающие наибольшее влияние на процесс диспергирования, описываются конструктивные особенности проведения лабораторного эксперимента. Формулируются основные рекомендации, позволяющие выбрать лабораторный метод оценки эффективности диспергента с оптимальными характеристиками и общий подход в проведении тестирования.

Ключевые слова: эффективность диспергирования, показатель эффективности диспергента, диспергент.

Laboratory methods for assessing the effectiveness of dispersants used in various countries for oil spill response in offshore conditions

© 2021. B. A. Ananchenko¹ ORCID: 0000-0002-7975-7828¹

S. G. Litvinets¹ ORCID: 0000-0001-8583-5274¹ E. A. Martinson¹ ORCID: 0000-0002-0364-4106¹

A. V. Nikolaeva² ORCID: 0000-0001-7345-8416² M. A. Troshin² ORCID: 0000-0002-6749-7248²

¹Vyatka State University,

36, Moskovskaya St., Kirov, Russia, 610000,

²Research Institute of Pipeline Transport,

47a, Sevastopolsky Prospekt, Moscow, Russia, 117186,

e-mail: ba_ananchenko@vyatsu.ru

The use of dispersants is an integral part of offshore oil spill contingency plans in various countries. In the Russian Federation, dispersants can be used in accordance with the document STO 318.4.02-2005. The document is of a recommendatory nature and provides for preliminary environmental studies as part of the procedures for the analysis of the total environmental benefit (Environmental Impact Assessment) with the passage of the State Environmental Expertise. The rules provide information on the dispersibility of some types of oil, the entry of which into the sea areas of the Rus-

sian Federation is most likely. In the absence of a certain oil product in the document, it is necessary to experimentally check their effectiveness, while there are no indications for the use of a specific method. In this regard, it is necessary to analyze the current state of this problem and its solutions in various countries.

The paper summarizes the historically established experience of using laboratory methods for assessing the effectiveness of dispersants and testing approaches used in Europe and North America, analyzes their advantages and disadvantages. Various methods of quantitative assessment of the efficiency indicator of a dispersant and the factors that have the greatest influence on the dispersion process are considered, and the design features of a laboratory experiment are described. At the end of the work, the main recommendations are formulated that allow choosing a laboratory method for assessing the effectiveness of a dispersant with optimal characteristics and a general approach to testing.

Keywords: dispersion efficiency, dispersant efficiency indicator, dispersant.

Интенсификация морской разведки, добычи и транспортировки нефти и нефтепродуктов ведёт за собой повышение рисков разливов нефти. Авария, произошедшая в 2010 г. в Мексиканском заливе на буровой платформе Дипвотер Хоризон (Deerwater Horizon), привела к крупнейшей техногенной катастрофе. В результате разлива более 500000 тыс. т нефти, продолжавшегося 152 дня, был нанесён колоссальный урон морской и прибрежной экосистемам. Для борьбы с разливом использовались боновые заграждения, сбор нефти, контролируемое выжигание нефти, а также беспрецедентное количество химических диспергентов.

Эффективное использование диспергентов из-за погодных, температурных условий, переменного уровня солёности и ледяного покрова может сильно осложняться в арктических условиях и требует разработки новых рецептур диспергентов, концепций и подходов [1, 2].

Использование поверхностно-активных веществ приводит к снижению поверхностного натяжения на границе раздела фаз нефть – вода, способствуя диспергированию нефти. Капли нефти с размером не более 70–100 мкм за счёт турбулентности моря удерживаются в толще воды. Образование высокодисперсных частиц способствует высокой скорости процессов рассеивания и биодegradации нефти [3].

Использование диспергентов является составной частью планов мероприятий в чрезвычайных ситуациях по ликвидации разливов нефти на море в различных странах. В Российской Федерации (РФ) диспергенты могут применяться в соответствии с документом СТО 318.4.02-2005 [4]. Документ носит рекомендательный характер и предусматривает предварительные экологические исследования в рамках процедур анализа совокупной экологической выгоды с прохождением Государственной экологической экспертизы. В правилах приведены сведения о диспергируемости

некоторых сортов нефти, попадание которых в морские акватории РФ наиболее вероятно. В случае отсутствия в документе определённого нефтепродукта необходимо экспериментально проверить его эффективность, при этом указаний на использование конкретной методики нет. В связи с этим необходим анализ современного состояния данной проблемы и её решения в различных странах.

Экспериментальные способы оценки эффективности диспергента по масштабу условно можно разделить на три типа: лабораторные исследования, исследования в волновых резервуарах (мезомасштабные) и полевые исследования (полномасштабные). Эффективность применения диспергента зависит от очень большого числа факторов. Совокупный эффект от применения диспергента в реальных условиях определяют: способ и эффективность нанесения диспергента на нефтяное пятно (эксплуатационная эффективность); эффективность состава самого диспергента (химическая эффективность); морские условия, способствующие рассеиванию диспергированной нефти за счёт процессов вертикального и горизонтального переноса (гидродинамическая эффективность). При проведении эксперимента в лабораторных условиях полностью воссоздать все параметры среды, наблюдаемые в морских условиях невозможно, поэтому показатели эффективности, оцениваемые в лабораторных условиях, в лучшем случае будут характеризовать максимальную «химическую» эффективность диспергента и не смогут в полной мере учитывать «эксплуатационную» и «гидродинамическую» эффективность. Нельзя однозначно утверждать, что диспергент, который показал высокую эффективность в условиях лабораторного эксперимента, продемонстрирует высокую эффективность в полевых условиях. В то же время, можно однозначно принимать, что диспергент, имеющий низкую эффективность в лаборатории, будет малоэффективен и в реальных условиях.

Целью данной работы является обобщение мирового опыта использования лабораторных методик, применяемых для оценки потенциальной эффективности диспергентов, анализ их достоинств и недостатков; формулировка основных критериев при выборе существующего на данный момент теста или создании нового теста, используемого для оценки потенциальной эффективности диспергента в лабораторных условиях.

Оценка потенциальной эффективности диспергентов

Одним из этапов утверждения диспергентов для получения разрешения к использованию в рамках плана мероприятий при чрезвычайных ситуациях является прохождение тестирования на эффективность диспергента. Показатель эффективности диспергента, определённый в таком исследовании, должен превысить некоторый минимально установленный порог. Протокол тестирования предписывает проведение исследования с использованием эталонной нефти при фиксированных параметрах температуры, солёности, соотношении нефть – диспергент, уровне подводимой энергии. По причине большого числа проводимых исследований (несколько повторов) и большого числа варьируемых параметров тесты должны быть максимально простыми. Для сокращения числа диспергентов в группе исследования может быть проведён предварительный отбор кандидатов (скрининг диспергентов).

Прошедший испытание диспергент получает статус разрешённого к использованию, непосредственное решение о его использовании в конкретном случае принимает специальная комиссия. Во многих странах лабораторные тесты являются одним из этапов программы утверждения диспергента. Диспергенты с высокими показателями могут не получить утверждения, если не будут пройдены дополнительные тесты на токсичность и биодegradацию диспергента.

Модифицированные протоколы тестов по определению потенциальной эффективности широко используются в научных исследованиях при изучении влияния различных факторов на механизм диспергирования нефти. Исследователи изучают эффективность диспергента в зависимости от его концентрации, проводят исследования по кинетике вымывания диспергента из нефти, изучают деэмульгирующую способность диспергента.

Лабораторные исследования могут позволить оптимизировать химический состав диспергента при конкретных условиях вероятного использования.

Количественная оценка эффективности диспергирования

Практически во всех лабораторных методиках показатель эффективности диспергирования [5–14] рассчитывается как отношение нефти, перешедшей в объём воды, к общему количеству нефти, добавленному в исследовательский резервуар перед проведением исследования (1):

$$\eta = \frac{V_{\text{дисп.}}}{V_{\text{исх.}}} \cdot 100\% = \frac{V_{\text{дисп.}}}{V_{\text{дисп.}} + V_{\text{недисп.}}} \cdot 100\% \quad \text{или}$$

$$\eta = \frac{m_{\text{дисп.}}}{m_{\text{исх.}}} \cdot 100\% = \frac{m_{\text{дисп.}}}{m_{\text{дисп.}} + m_{\text{недисп.}}} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где η – показатель эффективности диспергирования, %; $m_{\text{дисп.}}$ ($V_{\text{дисп.}}$) – масса (объём) нефти, перенесённой в объём резервуара; $m_{\text{исх.}}$ ($V_{\text{исх.}}$) – исходная масса (объём) нефти.

После завершения эксперимента, как правило, после непродолжительного отстаивания, производят отбор из нижней части сосуда пробы воды, содержащей нефть в диспергированном состоянии. Методами физико-химического анализа, с использованием калибровочных кривых, устанавливают концентрацию нефти, находящейся в диспергированном состоянии (2):

$$m_{\text{дисп.}} = C_{\text{дисп.}} \cdot V_{\text{колбы}} = \frac{S}{B_{\text{к.к.}}} \cdot \frac{V_{\text{экт.}}}{V_{\text{аликвоты}}} \cdot V_{\text{колбы}}, \quad (2)$$

где $m_{\text{дисп.}}$ – масса диспергированной нефти; $C_{\text{дисп.}}$ – концентрация диспергированной нефти; S – площадь на графике, ограниченная кривой интенсивности аналитического сигнала и фоновой линией; $B_{\text{к.к.}}$ – угловой коэффициент калибровочной прямой; $V_{\text{экт.}}$ – общий объём раствора, полученного при экстрагировании нефти из аликвотной части раствора растворителем; $V_{\text{аликвоты}}$ – объём пробы, диспергированной в водной среде нефти, отбираемой на анализ; $V_{\text{колбы}}$ – общий объём воды в колбе.

Метод оценки эффективности диспергирования по протоколу ИФР-теста качественно отличается от общепринятого подхода. В ИФР-тесте через рабочий резервуар в процессе проведения эксперимента осуществляют непрерывный поток чистой морской воды,

что приводит к постепенному вымыванию диспергированной нефти в приёмный сосуд. Теоретическая концентрация нефти в рабочем резервуаре, исходя из допущения о её полной растворимости в водной среде, должна уменьшаться по экспоненциальному закону.

На практике количество выведенной нефти из рабочего резервуара за счёт процесса диспергирования (P_A) всегда меньше теоретического предельного количества (P). Учитывая, что длительность эксперимента составляет 1 ч, а скорость разбавления (Q) – $0,5 \text{ ч}^{-1}$, эффективность диспергирования (ζ) может быть рассчитана по (3):

$$\zeta = P_A / P \cdot 100\% = 245,5 \cdot m_1 / m_0, \quad (3)$$

где m_1 – количество нефти, содержащееся в сливной воде, г; m_0 – начальное количество нефти, г.

При проведении испытаний в волновых резервуарах вследствие того, что диспергированная нефть неравномерно распределена по высоте водяного столба, оценку показателя эффективности диспергирования проводят по изменению содержания нефти в нефтяном пятне [15].

Из литературных данных известно, что капли нефти с размерами частиц менее 70 мкм могут удерживаться в толще воды турбулентностью моря [16, 17]. По всей видимости, именно на данную фракцию приходится основная доля транспорта нефти в толщу воды. Поэтому, наряду с традиционными подходами измерения эффективности диспергирования, могут использоваться методы, позволяющие оценить численное и/или объёмное (массовое) распределение капель по размеру.

В [18] оценка показателя эффективности диспергирования нефти проводится с использованием данных показаний полевого лазерного анализатора размера частиц LISST-100X, позволяющего определять интегральную характеристику дисперсии – объёмную концентрацию нефти.

Показатель эффективности диспергирования (γ) рассчитывался как отношение интегральной объёмной концентрации диспергированной нефти с размерами капель менее 74,5 мкм к общей объёмной концентрации (4):

$$\gamma = \frac{C_{(2,5-74,5) \text{ мкм}}}{C_{\text{общ.}}} \cdot 100\%, \quad (4)$$

где $C_{(2,5-74,5) \text{ мкм}}$ – интегральная объёмная концентрация нефти, рассчитанная для дис-

пергированной нефти с размером капель от 2,5 мкм до 74,5 мкм; $C_{\text{общ.}}$ – интегральная объёмная концентрация нефти, рассчитанная для диспергированной нефти с размером капель от 2,5 мкм до 500 мкм.

В работе [19] показатель эффективности диспергирования оценивался при использовании анализатора размера частиц дифференциального типа – счётчика частиц в жидкостях.

В настоящий момент традиционным подходом при оценке показателя эффективности является оценка общего количества нефти, находящейся в диспергированном состоянии, измеренного в конце эксперимента по отношению к общему количеству нефти, внесённому в установку перед его началом. Этот подход относительно прост в своей реализации и отлично подходит в тех случаях, когда задача лабораторного исследования сводится к тестированию диспергента на его потенциальную пригодность. Большой интерес представляют исследования процесса диспергирования в динамическом режиме, так они могут выявить кинетические особенности работы различных диспергентов, но стоит отметить, что такие исследования резко повышают требования к оборудованию и компетенции рабочего персонала.

Метод оценки показателя эффективности с привлечением данных о распределении размера капель несомненно представляет интерес, так как позволяет одновременно охарактеризовать состояние самой дисперсии. В то же время данный подход требует более осторожной интерпретации результатов, так как точность определения показателя эффективности сильно зависит от точности определения вклада крупных частиц (объём капель находится в кубической зависимости от их диаметра). Эффективность диспергирования, рассчитанная по данным распределения размеров частиц, в среднем на 33,3% ниже, чем рассчитанная традиционным методом при прочих равных условиях [18].

Основные факторы, влияющие на эффективность диспергирования

На эффективность процесса диспергирования влияют большое количество факторов, которые условно можно подразделить на факторы, связанные с физико-химическими свойствами диспергента, нефти и условиями окружающей среды (ОС).

Влияние свойств диспергента. Одним из наиболее важных факторов, влияющих на

процесс диспергирования, является химический состав диспергента.

При валидации и верификации лабораторных методик необходимо использовать стандартные диспергенты. На роль таких диспергентов могут подходить как хорошо себя зарекомендовавшие проприетарные коммерческие продукты, так и опубликованные в научных источниках композиции с открытым составом. В РФ применение диспергентов регламентируется правилами СТО 318.4.02-2005 [4]; для трёх диспергентов (ОМ-6, ОМ-84, Corexit 9527) проведена оценка их эффективности и токсичности. По данным работы [18] из 18, представленных в списке Национального плана действий в чрезвычайных ситуациях Агентства по охране окружающей среды США (АООС США) диспергентов, независимые испытания прошли 9 диспергентов, при этом лишь 3 диспергента продемонстрировали эффективность, заявленную производителем: Corexit 9500, Corexit 9527, Finasol OSR 52. Основную информацию о природе веществ, входящих в состав диспергентов, можно найти в открытых источниках [19, 20]. Большой интерес представляет работа [21], в которой проведён сравнительный анализ эффективности диспергентов Corexit 9500, Dasic NS, Superdispersant 25, Finasol OSR 52 и модельного диспергента, составленного из доступных химических компонентов. Модельный диспергент показал сопоставимые с коммерческими препаратами результаты.

Влияние свойств нефти на эффективность диспергирования. Большое количество исследований посвящено изучению влияния вязкости, химического состава, степени выветривания и эмульгирования нефти на эффективность её диспергирования [21–25]. При увеличении вязкости происходит закономерное снижение эффективности диспергирования [5, 26]. В работе [5] представлены данные по диспергированию 23 сортов нефти в присутствии диспергента Corexit 9500, полученные при проведении исследования с использованием волнового резервуара ОНМSETT и трёх лабораторных методик.

В ряде исследований сообщается о наличии некоторого верхнего предела вязкости, выше которого нефть не может быть диспергирована. В работе [27] верхняя граница вязкости определена на уровне 10000 сП, по данным [28] предел находится в диапазоне 18690–33400 сП, а по мнению авторов [29] не подлежит диспергированию нефть с вязкостью выше 20000 сП.

В состав нефти входит большое количество компонентов: ароматические соединения, асфальтены, насыщенные углеводороды и парафины, полярные соединения, воски, взвешенные минеральные частицы, вода. В работе [30] исследовано диспергирование 15 образцов нефти с использованием диспергента Corexit 9500, предложены 13 моделей с различной степенью приближения, которые могут использоваться для прогнозирования диспергируемости нефти в зависимости от её химического состава.

Влияние условий окружающей среды. На процесс диспергирования оказывают влияние различные параметры ОС, важнейшие из них: энергия волн, температура воды, солёность морской воды.

Энергия смешения. Турбулентные потоки в приповерхностных слоях моря порождаются в основном за счёт энергии ветра или за счёт прямого воздействия, что приводит к сдвигу поверхности воды, или за счёт формирования поверхностных волн. Энергия крупномасштабных турбулентных вихрей трансформируется в энергию вихрей меньшей размерности, процесс повторяется многократно до тех пор, пока их энергия не преобразуется в тепло на вихрях самого малого размера. В квазиравновесных условиях можно считать, что скорость подводимой энергии равна скорости рассеивания энергии (скорости диссипации энергии ϵ , Дж/(м³·с)). Оценочные значения скорости диссипации энергии турбулентных потоков для различных состояний моря находятся в области значений: 0,0001–0,01, 1–10, 1000–10000 Дж/(м³·с), соответственно на глубине, на поверхности моря и скорости диссипации, отвечающей энергии обрушающихся волн [26]. Энергия волн оказывает непосредственное влияние на процесс диспергирования нефти. Малоразмерная турбулентность моря является причиной формирования капель нефти, в то время как крупноразмерная турбулентность ответственна за последующий вертикальный перенос капель нефти в объём и их интенсивное разбавление [26].

В условиях лабораторных исследований диспергирование производят при использовании перемешивающих или встряхивающих устройств, т. е. такие исследования лишь отчасти моделируют морские условия [31]. Исследования, проводимые в волновых резервуарах, более приближены к реальным условиям, но и они не в полной мере учитывают весь спектр наблюдаемых в действительности явлений.

Влияние солёности. Большинство диспергентов разрабатывалось для использования

в морских условиях с умеренным климатом. Диспергенты демонстрируют максимальную эффективность в интервале солёности 2–4% [32, 33]. Снижение концентрации минеральных солей изменяет гидрофильно-липофильный баланс диспергентов. Гидрофильные участки молекул ПАВ в условиях малой минерализации становятся более растворимыми в воде, что нарушает равновесие, и концентрация молекул ПАВ на границе раздела вода – нефть снижается [33].

Влияние температуры воды. Температура морской воды может изменяться в широком диапазоне: от -2 до +33 °С. В связи с тем, что температура оказывает влияние на большое количество параметров: вязкость нефти, скорость взаимной диффузии нефти и диспергента, межфазное натяжение, растворимость диспергента в воде, скорость выветривания и эмульгирования нефти, – влияние температуры на диспергируемость нефти сложно прогнозировать [34]. В интервале температур от 0 до 50 °С наблюдается экспоненциальное увеличение эффективности диспергирования с ростом температуры [30]. В исследованиях в диапазоне температур, более приближенных к реальным условиям, отмечена сложная зависимость между солёностью, температурой и эффективностью диспергирования нефти [6, 25, 35].

Конструктивные особенности лабораторного эксперимента

Сущность лабораторной методики по оценке эффективности диспергирования может быть сведена к оценке количества нефти, перешедшей с поверхности воды вглубь объёма испытательного резервуара при подведении внешней энергии. В качестве испытательного резервуара может быть использована различная стеклянная посуда: пробирки, колбы, делительные воронки. Для имитации внешнего воздействия (энергии волн) часто используется стандартное лабораторное оборудование: виброшейкеры, орбитальные шейкеры, ротационные перемешивающие устройства, устройства качающего типа.

Исследование концентрации диспергированной нефти в объёме испытательного сосуда проводят после окончания эксперимента при использовании физико-химических методов анализа. Перед непосредственным анализом из отобранного опытного образца (аликвоты), характеризующего усреднённую концентрацию нефти в диспергированном состоянии,

проводят жидкофазное экстрагирование нефти органическими растворителями. При определении концентрации нефти широкое распространение получили фотометрические методы анализа в видимой и в ультрафиолетовой области излучения и хроматографические методы анализа. Основные параметры эксперимента распространённых лабораторных методик приведены в таблице 1.

На протяжении исследования важно поддерживать отдельные параметры лабораторного эксперимента постоянными. Параметры подводимой энергии (скорость и время перемешивания) являются одними из важнейших параметров. Большое значение имеет контроль отношения диспергент – нефть (ОДН) и отношения нефть – вода (ОНВ). В процессе исследования может использоваться естественная или синтетическая морская вода. Важное значение имеет общая солёность и содержание солей жёсткости. При проведении лабораторных исследований необходимо контролировать температуру.

Большое значение имеет время отбора аликвоты диспергированной нефти. Методики, в которых отсутствует время выдержки после окончания эксперимента, склонны к завышению результатов. Не существует единства мнений по поводу способа внесения диспергента. В ряде методик на поверхность воды наносят предварительно подготовленную смесь нефти и диспергента, что с одной стороны, приводит к получению завышенных, но, с другой стороны, – к получению более стабильных результатов. Последовательное нанесение на поверхность воды нефти, а затем диспергента более приближено к реальным условиям, но малые размеры резервуаров не позволяют имитировать реальные условия нанесения диспергента при использовании устройств-распылителей.

Методики оценки эффективности диспергентов, принятые в странах Европы и Северной Америки

По данным [38] среди европейских стран только 6 стран имеют принятые процедуры тестирования и утверждения диспергентов: Франция, Греция, Италия, Норвегия, Испания и Великобритания. Политика отдельных стран, а именно Норвегии, Франции и Великобритании, заслуживает особого внимания, так как данные страны исторически имеют большой опыт и устоявшиеся процедуры контроля. Процедуры утверждения диспергента, помимо

Таблица 1 / Table 1

Данные основных параметров эксперимента различных тестов по определению эффективности диспергирования / Data on the main parameters of the experiment in various tests to determine the effectiveness of dispersion

Метод исследования Research method	WSL [7, 8]	BF [5, 6, 9, 10]	SF [11, 12]	EXDET [36]	MNS [13, 14]	IFP [37]
Источник энергии Energy source	вращение сосуда	орбитальный шейкер		вибро-шейкер	воздушный поток	колеблющийся обруч
Скорость рассеивания энергии Energy dissipation rate	высокая		низкая	высокая	средняя/ высокая	низкая
Объём воды, мл Volume of water, mL	250	120	120	250	6000	4000–5000
Форма сосуда Vessel shape	дели-тельная воронка	колба для трипсини-рования	коническая колба с отводной трубкой	дели-тельная воронка	сосуд цилиндрической формы	
ОНВ / Oil:water ratio	1:50	1:1200	1:1200	переменное	1:600	1:1000
ОДН / Dispersant:oil ratio	1:25	1:25	1:10–1:25	переменное		
Метод внесения диспергента Dispersant application method	на пятно нефти	предварительно смешанный с нефтью				на пятно нефти
Время испытания, мин Test time, min	2	10	10	10	5	60
Выдержка, мин Exposure, min	1	10	10	0	0	0
Страна / корпорация Country / corporation	Велико-британия	США	Канада, США	ExxonMobil	Канада, Норвегия	Франция

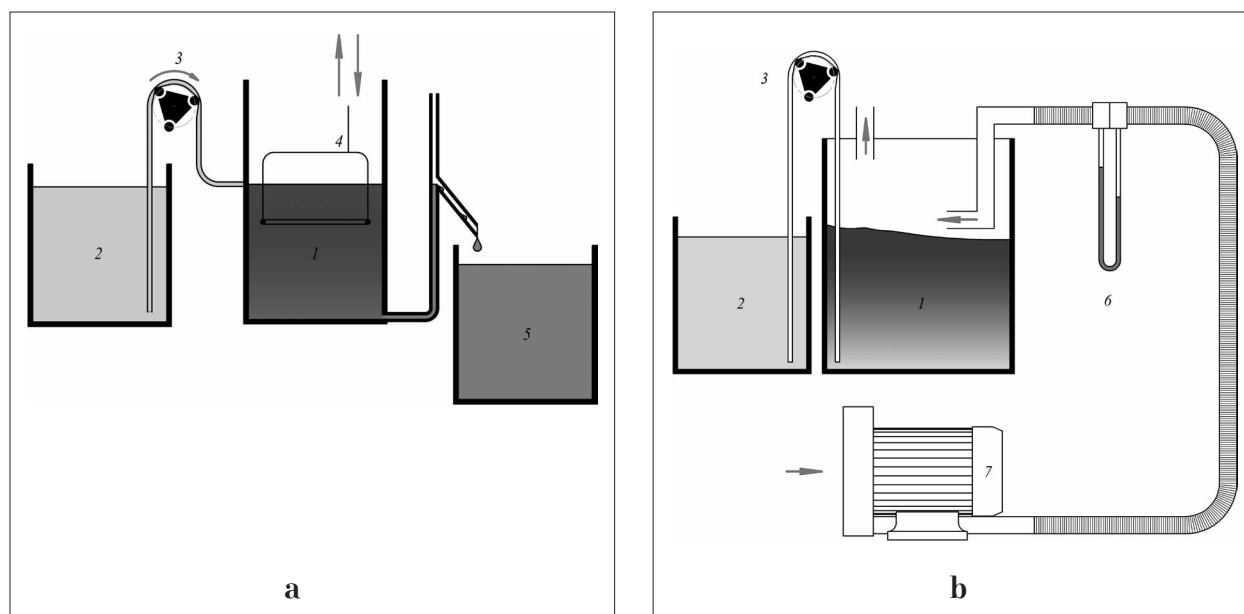


Рис. Схема установки при тестировании с использованием: а – IFP-теста; б – MNS-теста.

Условные обозначения: 1 – рабочий резервуар; 2 – резервуар с чистой водой;

3 – перистальтический насос; 4 – колеблющийся обруч; 5 – приёмный сосуд;

6 – дифференциальный манометр; 7 – компрессор воздушный

Fig. Installation diagram when testing using: а – IFP-test; б – MNS-test.

Legend: 1 – working reservoir; 2 – a reservoir with clean water; 3 – peristaltic pump;

4 – oscillating hoop; 5 – receiving vessel; 6 – differential pressure gauge; 7 – air compressor

испытаний на эффективность с использованием лабораторных тестов, могут включать испытания на токсичность диспергента, тесты на биодegradацию и биоаккумуляцию диспергента.

Французский подход базируется на принципах того, что диспергент должен быть эффективным и оказывать незначительное воздействие на ОС. Эффективность диспергентов проводят с использованием IFP-теста [37], разработанного во Французском институте нефти (Standart NFT90-345). Тест проводится с непрерывным притоком свежей морской воды, что вызывает постоянное разбавление компонентов системы нефть – диспергент и частично имитирует морские условия (рис. а).

Энергия, подводимая в систему за счёт вертикальных колебательных движений погружного обруча, относительно не велика и соответствует волнам небольшой энергии. Диспергенты проходят тест в том случае, если эффективность диспергирования в отношении эталонного масла с общей вязкостью 1000 сП превышает 60%.

Подход правительства Великобритании сводится к тому факту, что своевременная доставка к месту катастрофы судов реагирования маловероятна. Поэтому использование высокоэффективных химических диспергентов, доставленных самолётами, является адекватной мерой реагирования. При этом диспергент должен обладать сбалансированными свойствами: высокой эффективностью при приемлемом ущербе для ОС. Для определения эффективности диспергентов в Великобритании использует тест, разработанный в исследовательской лаборатории Уоррен Спринг (Warren Spring Laboratory, протокол LR 448 WSL). Тест относится к сравнительно высокоэнергетическим тестам, активное диспергирование нефти происходит в делительной воронке. Для прохождения тестирования эффективность диспергента (III тип) в отношении тяжёлого мазута с вязкостью 2000 сП должна составлять не менее 60%. По информации [39], правительством Великобритании рассматривается вопрос о переходе к использованию BF-теста (US EPA «Baffled Flask Test»).

Использование диспергентов в Норвегии регулируется Агентством по окружающей среде. В Норвегии ответственность за своевременную подготовку планов действий на случай чрезвычайных ситуаций несут предприятия, работающие в сфере нефтедобычи и нефтепереработки.

Исследование эффективности диспергентов проводится с использованием низкоэнергетического IFP-теста и высокоэнергетического MNS-теста (рис. б). Тесты моделируют состояния моря с различным уровнем турбулентности. В MNS-тесте над поверхностью воды формируется мощный тангенциальный воздушный поток в результате чего формируется «круговая» волна, соответствующая энергии обрушающихся волн.

Тестирование эффективности диспергента состоит из трёх этапов. На первом этапе проводят предварительный отбор диспергентов с использованием IFP-теста и искусственно состаренной нефти при ОДН 1 : 25. На втором этапе с использованием IFP- и MNS-тестов изучают эффективность диспергирования искусственно состаренной нефти в зависимости от содержания диспергента, например, в диапазоне ОДН (1 : 10) – (1 : 200). На третьем этапе исследуют эффективность диспергирования в зависимости от степени выветривания нефти, используя IFP- и MNS-тесты.

В 1994 г. АООС США в качестве лабораторной методики оценки эффективности диспергентов принят SF-тест [11, 12], основанный на протоколе, разработанном в 80-х годах XX века Канадским министерством окружающей среды [40, 41].

Методика теста заключается в предварительном смешении сырой нефти и диспергента. Смесь нефти и диспергента добавляют в коническую колбу с боковым отводом, содержащую 100 мл морской воды, содержимое колбы перемешивают на орбитальном шейкере 10 мин, затем диспергированной в воде нефти позволяют отстояться в течение 10 мин. А затем через боковой отвод производят отбор пробы и производят оценку количества диспергированной нефти и показателя эффективности диспергирования. Минимальный порог эффективности диспергента должен составлять не менее 45% при использовании эталонной нефти сортов Prudhoe Bay и South Louisiana.

В 1999 г. после многочисленных сообщений о низкой воспроизводимости SF-теста АООС США решило тщательно проанализировать его методологию. Исследования [42, 43], проведённые с привлечением drobных факторных экспериментов, позволили установить причины плохой воспроизводимости SF-теста и сформировать основные предложения по модернизации методики. Во вновь разработанном BF-тесте в качестве испытательного сосуда вместо конической колбы Эрленмейера с боковым отводом используется

колба с перегородками для трипсинирования. Использование испытательного сосуда новой конструкции позволило значительно повысить воспроизводимость тестирования за счёт уменьшения влияния человеческого фактора на точность пробоотбора и повышения уровня подводимой энергии [31].

Анализ достоинств и недостатков различных лабораторных методов и подходов в проведении тестирования

Во Франции и Норвегии широко используется IFR-тест (табл. 2). Тест характеризуется высокой чувствительностью к эффективности диспергента. Энергия воздействия, оказываемая на систему нефть – диспергент, в данном тесте гораздо меньше уровня энергии, отвечающей состоянию моря, при котором применение диспергента окажется эффективным. Несмотря на то, что IFR-тест может быть использован для проведения тестирования на потенциальную пригодность диспергента, метод оценки показателя эффективности сложен в интерпретации и значительно отличается от традиционных подходов. Пробоотбор в IFR-тесте проводится в течение всего периода эксперимента, что позволяет использовать его в научных приложениях, например, в исследованиях по изучению скорости выщелачивания диспергента из пятна нефти. К достоинству лабораторных тестов, работающих в динамическом режиме, можно отнести возможность оснащения установок проточными детекторами, например, анализатором размеров частиц или детектором-флюориметром.

Подведение энергии в MNS-тесте осуществляется за счёт мощного воздушного потока, что позволяет изменять энергию воздействия на систему нефть – диспергент и моделировать различные состояния моря, что является достоинством данного теста. Вместе с тем, в ходе проведения эксперимента вязкость нефти может значительно изменяться вследствие протекания процесса выветривания, и, хотя аналогичные процессы происходят и в реальных условиях, данный факт приводит к снижению контроля за параметрами эксперимента при его проведении. Стоит отметить высокую стоимость оборудования и высокие требования к компетенции сотрудников.

В Великобритании официально принят WSL-тест, который не требует дорогостоящего оборудования и относительно прост в своей реализации. Данный тест может быть использован для принятия решения о по-

тенциальной пригодности диспергента при преодолении минимально установленного порога показателя эффективности. Вместе с тем, тест обладает высоким показателем ОНВ, что способствует высокой вероятности повторной коалесценции капель нефтяной дисперсии и адсорбции нефти на стенках сосуда, в особенности при использовании эмульгированных нефтей. Наличие в протоколе тестирования стадии отстаивания приводит к высокой корреляции результатов исследования с плотностью нефти и тем сильнее, чем ниже плотность [5, 15]. Тест мало пригоден в научных исследованиях, связанных с изучением отдельных механизмов диспергирования нефти.

В США в качестве официально утверждённой методики принят SF-тест, при этом BF-тест является более поздней модификацией метода и с большой долей вероятности в обозримом будущем [42, 43] придёт на его замену. Интересно, что в стандарте ASTM [9] указывается на то, что BF-тест характеризуется более высокой энергией перемешивания, чем SF-тест, и может быть использован наряду с ним. Энергия перемешивания в BF-тесте более, чем на два порядка превышает энергию перемешивания в SF-тесте при одной и той же скорости работы орбитального шейкера, что связано с формой сосуда (колба с перегородками). Можно предположить, что повсеместное использование BF-теста потребует стандартизации формы сосуда, так как даже незначительное изменение геометрии может привести к изменению энергии перемешивания, а значит и точности оценки показателя эффективности диспергента. Переход от SF- к BF-тесту приводит к повышению воспроизводимости методики и повторяемости результатов [42]. Данная тенденция имеет общую природу и может быть перенесена и на другие методики: при повышении уровня подводимой энергии воспроизводимость методики должна закономерно увеличиваться. По данным работы [5] показатели эффективности, оценённые с использованием BF-теста в сравнении с WSL-тестом, демонстрируют очень хорошую корреляцию с вязкостью нефти.

На эффективность диспергирования нефти значительное влияние оказывают три параметра: эффективность диспергента, вязкость нефти и энергия перемешивания. При увеличении энергии перемешивания происходит снижение влияния свойств диспергента на процесс диспергирования и наблюдается закономерная тенденция к снижению различий

Таблица 2 / Table 2

Обобщённые данные параметров эксперимента различных тестов по определению эффективности диспергирования / Generalized data on the experimental parameters of various tests to determine the effectiveness of dispersion

Основные характеристики теста / The main characteristics of the test	Страна / Country			
	Великобритания Great Britain	США USA	Норвегия Norway	Франция France
Тест / Test	WSL, BF*	BF, SF	MNS, IFP	IFP
Энергия перемешивания Stirring energy	высокая	высокая (BF), низкая (SF)	средняя/высокая (MNS); низкая (IFP)	низкая
Диапазон изменения энергии перемешивания Mixing energy range	незначительный	определяется скоростью перемешивания и формой сосуда	значительный (MNS), неизменный (IFP)	неизменный
ОНВ Oil-water ratio	высокое	низкое	среднее	низкое
Вязкость эталонной нефти Reference oil viscosity	500 сП; 2000 сП	14,09 сСт (40 °С); 3,58 сСт (40 °С)	индивидуально в каждом конкретном случае. Искусственно выветренная/эмульгированная нефть.	искусственно приготовленная смесь – 1000 сП; 8000** сП
Состояние нефти Oil condition	сырая	сырая	сырая, выветренная, эмульгированная	смесь сырой нефти и дизельного топлива
Отбор проб Sample selection	статический	статический	статический (MNS***); динамический (IFP)	динамический
Оборудование / цена Equipment / price	стандартное / низкая	стандартное, модифицированная колба для трипси-нирования / средняя	по специальному заказу / высокая	по специальному заказу / высокая
Сложность теста / компетенция сотрудников Test difficulty / employee competence	экспрессный и простой тест / низкая	простой тест / низкая	очень длительный цикл исследования / высокая	длительный цикл исследования / высокая

Примечание: * – возможен переход в будущем к BF-тесту [39]; ** – по запросу может быть проведено дополнительное тестирование; *** – MNS-тест может быть использован для работы в динамическом режиме.

Note: * – the transition to the BF-test is possible in the future [39]; ** – additional testing can be carried out upon request; *** – MNS-test can be used to work in dynamic mode.

между показателями эффективности, определёнными для разных диспергентов. Особенно хорошо данная тенденция проявляется для нефтей с низкой вязкостью. В этой связи методики с низкой энергией перемешивания лучше подходят для задач дифференциации свойств диспергентов на начальных этапах исследования. Методики с низкой энергией перемешивания мало пригодны для оценки показателей эффективности сырых нефтей с высокой вязкостью или нефтей в сильно

выветренном и/или эмульгированном состоянии. Поэтому в лабораторном эксперименте энергия перемешивания должна изменяться в широком диапазоне и имитировать различные состояния моря.

Существуют два разных подхода при утверждении диспергента. В норвежском подходе при проведении тестирования не используются эталонные нефти, тестирование производят в отношении каждого конкретного типа нефти с разной степенью его выветри-

вания и эмульгирования. Подобный всесторонний подход при проведении тестирования позволяет подобрать оптимальный диспергент, а данные, полученные в исследовании, могут быть использованы для прогнозирования временного окна, в пределах которого применение диспергента всё ещё будет иметь практический эффект. В других странах тестирование осуществляют в отношении эталонных сырых нефтей (табл. 2). Если показатель эффективности диспергента превышает предельный допустимый уровень, то диспергент проходит тест на эффективность и после прохождения тестов на токсичность может быть включён в список одобренных к применению диспергентов.

Заключение

Процедуры принятия и периодического пересмотра регламентов утверждения диспергентов в рамках возможного применения в мероприятиях по ликвидации разливов нефти могут являться важным инструментом в повышении интенсивности исследований и накоплении знаний. На данный момент в РФ отсутствует официально принятый регламент утверждения диспергентов, включающий лабораторное исследование их эффективности.

Проведённый анализ лабораторных методов оценки эффективности диспергентов, принятых в разных странах мира показал, что не существует единого повсеместно принятого по данному вопросу мнения. Показатели эффективности, определяемые при использовании различных методов, не могут подлежать непосредственному сравнению между собой. Лабораторные методики не могут учесть все аспекты применения диспергентов в реальных морских условиях.

При утверждении диспергента существует два различных подхода. В большинстве стран тестирование проводят на эталонных нефтях при фиксированных параметрах среды и энергии перемешивания. Диспергент пройдёт тест на эффективность, если показатель эффективности превысит минимально установленный порог. Зачастую тестирование проводят на сырых сортах нефти, при этом фактор эмульгирования не учитывается. Подход, принятый в Норвегии, подразумевает исследование свойств диспергента в отношении конкретного типа нефти, при различных степенях её выветривания и эмульгирования, различных значениях показателя ОНД. Данные, полученные в ходе исследования, позволяют наряду

с показателем эффективности провести оценку «окна возможностей». Норвежский подход более трудоёмкий в реализации, но, учитывая высокие риски экологических последствий в случае реального разлива нефти, вполне обоснован. Кроме того, он способствует накоплению знаний в области диспергирования.

При выборе существующей или создании новой методики диспергирования можно сформулировать ряд основных рекомендаций.

1. Уровень подводимой энергии в лабораторной методике, имитирующий различные состояния моря, должен варьировать в широком диапазоне, что позволит использовать одну и ту же методику как для решения задач дифференциации свойств диспергентов на этапе выбора наиболее перспективных, так и для исследования диспергентов в жёстких условиях, в ситуациях воздействия факторов выветривания и эмульгирования нефти. Среди методик, рассмотренных выше, особо можно отметить два лабораторных теста: MNS- и BF-тест.

2. В диапазоне значений вязкости, для которых свойства нефти можно описать свойствами ньютоновской жидкости, изменение эффективности диспергирования в некотором приближении обратно пропорционально изменению вязкости нефти, что необходимо учитывать при выборе методики.

3. Показатель эффективности диспергирования, полученный в лабораторной методике, должен согласовываться с результатами исследований с использованием волновых резервуаров, в которых условия формирования дисперсии более приближены к реальной ситуации.

4. Большое значение при выборе методики имеет повторяемость получаемых результатов при проведении серии параллельных опытов в условиях одной лаборатории, а также воспроизводимость методики при проведении эксперимента в разных лабораториях.

5. Для более глубокого понимания механизмов диспергирования важно наряду с изучением показателя эффективности проводить оценку распределения размера капель нефти, но данный критерий не является обязательным.

6. Своевременное применение диспергентов вследствие логистических и погодных условий не всегда возможно. В связи с этим при проведении тестирования необходимо определять эффективность диспергента в широком диапазоне вязкости нефтепродуктов, что позволит спрогнозировать «временное окно» эффективного использования диспергента.

References

1. Salnikov A.V., Troshin M.A., Nikolaeva A.V. Conceptual study of the tasks of developing a method for eliminating oil spills in ice seas using fine solid particles // *Nauka i tekhnologii transporta nefti i nefteproduktov*. 2019. V. 9. No. 6. P. 700–708 (in Russian). doi: 10.28999/2541-9595-2019-9-6-700-708
2. Nikolaeva A.V., Troshin M.A., Aismatullin I.R., Radchenko A.N. Integrated technology for localization and elimination of oil and oil products spills in the conditions of sludge and broken ice in the water areas of seaports // *Nauka i tekhnologii transporta nefti i nefteproduktov*. 2018. V. 8. No. 5. P. 580–590 (in Russian). doi: 10.28999/2541-9595-2018-8-5-580-590
3. National Research Council. 2005. Oil spill dispersants: efficacy and effects. Washington, DC: The National Academies Press, 2005. 396 p. doi: 10.17226/41283
4. STO 318.4.02-2005. Rules for the use of dispersants for oil spill response Sankt-Petersburg: TsNIIMF, 2005. 30 p. (in Russian).
5. Holder E.L., Conmy R.N., Venosa A.D. Comparative laboratory-scale testing of dispersant effectiveness of 23 crude oils using four different testing protocols // *J. Environ. Prot.* 2015. V. 6. No. 6. P. 628–639. doi: 10.4236/jep.2015.66057
6. Venosa A.D., King D.W., Sorial G.A. The baffled flask test for dispersant effectiveness: A round robin evaluation of reproducibility and repeatability // *Spill Sci. Technol. Bull.* 2002. V. 7. No. 5–6. P. 299–308. doi: 10.1016/S1353-2561(02)00072-5
7. Belk J.L., Elliott D.J., Flaherty L.M. The comparative effectiveness of dispersants in fresh and low salinity waters // *International Oil Spill Conference Proceedings 1 February*. 1989. V. 1989. No. 1. P. 333–336. doi: 10.7901/2169-3358-1989-1-333
8. Canevari G.P. Basic study reveals how different crude oils influence dispersant performance // *International Oil Spill Conference Proceedings 1 April 1987*. V. 1987. No. 1. P. 293–296. doi: 10.7901/2169-3358-1987-1-293
9. ASTM F3251-17, Standard test method for laboratory oil spill dispersant effectiveness using the baffled flask, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2017 [Internet resource] <https://www.astm.org/Standards/F3251.htm> (Accessed: 24.11.2020).
10. US Environmental Protection Agency (US EPA). National Oil and Hazardous Substances Pollution Contingency Plan. Proposed Rule, 2015 [Internet resource] <https://www.federalregister.gov/articles/2015/01/22/2015-00544/national-oil-and-hazardoussubstances-pollution-contingency-plan> (Accessed: 24.11.2020).
11. Cornell Law School. Legal Information Institute [LII] 40 CFR Appendix C to Part 300 – Swirling flask dispersant effectiveness test, revised standard dispersant toxicity test, and bioremediation agent effectiveness test [Internet resource] https://www.law.cornell.edu/cfr/text/40/appendix-C_to_part_300 (Accessed: 24.11.2020).
12. ASTM F2059-17, Standard test method for laboratory oil spill dispersant effectiveness using the swirling flask, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2017 [Internet resource] <https://www.astm.org/Standards/F2059.htm> (Accessed: 24.11.2020).
13. Crowley S. An assessment of the Mackay apparatus for testing oil spill dispersants // *Oil Petrochemical Pollut.* 1984. V. 2. No. 1. P. 47–56. doi: 10.1016/S0143-7127(84)90717-8
14. Mackay D., Szeto F. Effectiveness of oil spill dispersants – development of a laboratory method and results for selected commercial products. Institute for Environmental Studies. Publication No. EE-16. Canada, University of Toronto, 1980. 58 p.
15. Final report comparison of large-scale (Ohmsett) and small-scale dispersant effectiveness test results for U.S. Department of the Interior Bureau of Ocean Energy Management, Regulation and Enforcement Herndon. SL Ross Environmental Research Ottawa, On and MAR Inc. June 2011 [Internet resource] <https://www.bsee.gov/sites/bsee.gov/files/osrr-oil-spill-response-research/638ab.pdf> (Accessed: 24.11.2020).
16. Neff J.M. Composition and fate of petroleum and spill treating agents in the marine environment // *Sea mammals and oil: confronting the risks* / Eds. J.R. Geraci, D.J. St Aubin. New York: Academic Press, 1990. P. 1–33. doi: 10.1016/B978-0-12-280600-1.50006-4
17. Lunel T. Oil droplet size measurement at sea // *Proc. 16th Environment Canada Arctic and Marine Oil Spill Program (AMOP) Technical Seminar*, 1993. P. 1023–1057.
18. Panetta P.D., Jerding J., Podolski A., Du H., Byrne R. Final report Crude oil viscosity research and dispersant effectiveness measurements. Applied Research Associates, Inc. Report for U.S. Department of the Interior Bureau of Safety and Environmental Enforcement (BSEE) Sterling, VA, August 2018 [Internet resource] <https://www.bsee.gov/sites/bsee.gov/files/research-reports/1073aa.pdf> (Accessed: 24.11.2020).
19. Wrenn B.A., Virkus A., Mukherjee B., Venosa A.D. Dispersibility of crude oil in fresh water // *Environ. Pollut.* 2009. V. 157. No. 6. P. 1807–1814. doi: 10.1016/j.envpol.2009.01.025
20. Wise J., Wise J.P. A review of the toxicity of chemical dispersants // *Rev. Environ. Health.* 2011. V. 26. No. 4. P. 281–300. doi: 10.1515/rev.2011.035
21. Resby J.L.M., Brandvik P.J., Daling P.S., Guyomarch J., Eide I. Effects of time on the effectiveness of dispersants // Report No. STF80MK A07143, SINTEF Materials and Chemistry, 2007. 116 p.
22. Fingas M., Wang Z., Fieldhouse B., Smith P. The correlation of chemical characteristics of an oil to dispersant effectiveness // *Proc. 26th Environment Canada Arctic and Marine Oil Spill Program (AMOP) Technical Seminar*, 2003. P. 679–730.
23. Belore R., Trudel K., Morrison J. Weathering, emulsification and chemical dispersibility of Mississippi

- Canyon 252 crude oil: field and laboratory studies // International Oil Spill Conference Proceedings. 2011. doi: 10.7901/2169-3358-2011-1-247
24. Daling P.S., Strøm T. Weathering of oils at sea: Model/field data comparisons // Spill Sci. Technol. Bull. 1999. V. 5. No. 1. P. 63–74. doi: 10.1016/S1353-2561(98)00051-6
25. Chandrasekar S., Sorial G.A., Weaver J.W. Dispersant effectiveness on oil spills – impact of salinity // ICES Journal of Marine Science 2006. V. 63. No. 8. P. 1418–1430. doi: 10.1016/j.icesjms.2006.04.019
26. Delvigne G.A.L., Sweeney C.E. Natural dispersion of oil // Oil and Chemical Pollution. 1988. V. 4. No. 4. P. 281–310. doi: 10.1016/S0269-8579(88)80003-0
27. Belore R., Lewis A., Guarino A., Mullin J. Dispersant effectiveness testing on viscous, U.S. outer continental shelf crude oils and water-in-oil emulsions at Ohmsett // International Oil Spill Conference Proceedings. 2008. P. 823–828. doi: 10.7901/2169-3358-2008-1-823
28. Trudel K., Belore R.C., Mullin J.V., Guarino A. Oil viscosity limitation on dispersibility of crude oil under simulated at-sea conditions in a large wave tank // Mar. Pollut. Bull. 2010. V. 60. No. 9. P. 1606–1614. doi: 10.1016/j.marpolbul.2010.01.010
29. Chever F., Duboscq K., Receveur J., Audegond C., Guyomarch J. Determination of limits of viscosity for dispersant use: Quantitative and qualitative assessment of the dispersibility of water-in-oil emulsions at the laboratory (IFP and MNS tests) and in the polludrome // Proc. 39th Environment Canada Arctic and Marine Oil Spill Program (AMOP) Technical Seminar, Environment and Climate Change. Canada, 2016. P. 916–932.
30. Fingas M., Bier I., Bobra M., Callaghan S. Studies on the physical and chemical behavior of oil and dispersant mixtures // International Oil Spill Conference Proceedings. 1991. V. 1991. No. 1. P. 419–426. doi: 10.7901/2169-3358-1991-1-419
31. Kaku V.J., Boufadel M.C., Venosa A.D. Evaluation of mixing energy in laboratory flasks used for dispersant effectiveness testing // Journal of Environmental Engineering. 2006. V. 132. No. 1. P. 93–101. doi: 10.1061/(ASCE)0733-9372(2006)132:1(93)
32. Moles A., Holland L., Short J. Effectiveness in the laboratory of Corexit 9527 and 9500 in dispersing fresh, weathered, and emulsion of Alaska North Slope crude oil under subarctic conditions // Spill Science & Technology Bulletin 2002. V. 7. No. 5–6. P. 241–247. doi: 10.1016/S1353-2561(02)00041-5
33. Blondina G.J., Sowby M.L., Ouano M.T., Singer M.M., Tjeerdema R.S. A modified swirling flask efficacy test for oil spill dispersants // Spill Science & Technology Bulletin. 1997. V. 4. No. 3. P. 177–185. doi: 10.1016/S1353-2561(98)00014-0
34. Rewick R.T., Sabo K.A., Smith J.H. The drop-weight interfacial tension method for predicting dispersant performance // Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development. 1983. V. 22. No. 4. P. 683–688. doi:10.1021/i300012a032
35. Fingas M., Fieldhouse B., Wang Z. The effectiveness of dispersants under various temperature and salinity regimes // Proc. 28th Arctic Marine Oilspill Program (AMOP) Technical Seminar, 2005. P. 377–391.
36. Becker K.W., Coker L.G., Walsh M.A. A method for evaluating oil spill dispersants Exxon dispersant effectiveness test (EXDET) // OCEANS 91 Proceedings, Honolulu, HI, USA, 1991. P. 1486–1490. doi: 10.1109/OCEANS.1991.606514
37. Bocard C., Castaing G. Dispersant effectiveness evaluation in a dynamic flow-through system: The IFP dilution test // Oil Chem. Pollut. 1986. V. 3. No. 6. P. 433–444. doi: 10.1016/S0269-8579(86)80024-7
38. European Maritime Safety Agency (EMSA). Overview of national dispersant testing and approval policies in the EU. Information Paper developed by the Technical Correspondence Group on Dispersants, under the Consultative Technical Group for Marine Pollution Preparedness and Response (CTG MPPR), 2016. 61 p.
39. Sühring R., Smith A., Emerson H., Doran D., Mellor P., Kirby M.F., Christie B. Qualification of oil-spill treatment products – adopting the baffled flask test for testing of dispersant efficacy in the UK // Marine Pollution Bulletin 2018. V. 129. No. 2. P. 609–614. doi: 10.1016/j.marpolbul.2017.10.038
40. Fingas M., Dufort V., Hughes K., Bobra M., Duggan L. “Laboratory studies on oil spill dispersants” in oil dispersants // New ecological approaches / Ed. L. Flaherty. West Conshohocken, PA: ASTM International, 1989. P. 207–219. doi: 10.1520/STP1018-EB
41. Fingas M.F., Munn D.L., White B., Stoodley R.G., Crerar I.D. Laboratory testing of dispersant effectiveness: The importance of oil-to-water ratio and settling time // International Oil Spill Conference Proceedings. 1989. V. 1989. No. 1. P. 365–373. doi: 10.7901/2169-3358-1989-1-365
42. Sorial G.A., Venosa A.D., Koran K.M., Holder E., King D.W. Oil spill dispersant effectiveness protocol. II: Performance of revised protocol // J. Environ. Eng. 2004. V. 130. No. 10. P. 1073–1084. doi: 10.1061/(ASCE)0733-9372(2004)130:10(1085)
43. Sorial G.A., Venosa A.D., Koran K.M., Holder E., King D.W. Oil spill dispersant effectiveness protocol. I: Performance of revised protocol // J. Environ. Eng. 2004. V. 130. No. 10. P. 1085–1093. doi: 10.1061/(ASCE)0733-9372(2004)130:10(1073)