

УДК 504.064.45

UDC 504.064.45

**ПОВЫШЕНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ
БЕЗОПАСНОСТИ ПРОДУКТА УТИЛИЗАЦИИ
НЕФТЯНЫХ ШЛАМОВ****INCREASING ENVIRONMENTAL SAFETY OF
PRODUCT RECYCLING OIL SLUDGE**

Косулина Татьяна Петровна
д.х.н., профессор

Kosulina Tatiana Petrovna
Dr.Sci.Chem., professor

Кононенко Евгений Александрович
м.н.с.
*Кубанский государственный технологический
университет, Краснодар, Россия*

Kononenko Evgeniy Aleksandrovich
junior researcher
*Kuban State Technological University, Krasnodar,
Russia*

В статье рассмотрена проблема утилизации нефтяных шламов нефтеперерабатывающих заводов, изучен их физико-химический состав и предложен метод обезвреживания. Доказано, что замена углеродного сорбента на кремнеземсодержащий, полученный термической обработкой рисовой лузги, приводит к более экологически безопасному продукту утилизации нефтяного шлама. Для практической реализации метода предложена технологическая линия, позволяющая сохранять природные ресурсы – углеводороды и воду, возвратом их в производственный цикл и утилизировать нефтезагрязненный осадок

In this article, the recycling problem of oil sludge on some modern refinery factories is observed. We studied physical and chemical structure of oil sludge and offered a new way of neutralization of oil sludge. It is established, that if we replace a carbon sorbent to sorbent that contains silica for oil sludge neutralization, we will get environmental safe product. As such sorbent, which contains silica we offer to use a burnt rice peeling. For practical realization the way of neutralization is developed and technological scheme which allows to save natural resources (hydrocarbons and water) and return it to production cycle and to recycle the petropolluted sludge is offered

Ключевые слова: НЕФТЯНОЙ ШЛАМ, УТИЛИЗАЦИЯ, РЕАГЕНТНЫЙ МЕТОД, ОКСИД КАЛЬЦИЯ, СОРБЕНТ, МОДИФИКАТОР, КРЕМНЕЗЕМСОДЕРЖАЩИЙ СОРБЕНТ, РИСОВАЯ ЛУЗГА, ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЛИНИЯ

Keywords: OIL SLUDGE, RECYCLING, REAGENT METHOD, CALCIUM OXIDE, SORBENT, MODIFIER, SORBENT WHICH CONTAIN SILICA, RICE PEELING, TECHNOLOGICAL SCHEME

Юг России является колыбелью добычи, переработки, транспортировки и сбыта нефти и нефтепродуктов. Нефтегазовая отрасль в Краснодарском крае включает более 300 предприятий топливно-энергетического профиля, в том числе 3 крупных нефтеперерабатывающих заводов: ООО «РН-Туапсинский НПЗ», ООО «Афипский НПЗ», ЗАО «КНПЗ - Краснодарэконепфть». Объем первичной переработки нефти в крае составляет около 11 млн. тонн в год, а объем ежегодного образования только шламов НПЗ оценивается цифрой более 70 тыс. тонн [1]. При этом значительное число хранилищ нефтяных шламов, построенных в середине XX века, переполнены и превратились из средства предотвращения загрязнения окружающей среды в постоянно действующий источник таких

загрязнений. В прессе все чаще появляются сообщения об обнаружении незаконных площадок захоронения нефтесодержащих отходов [2].

Согласно Федеральному классификационному каталогу отходов, нефтяные шламы являются отходом III класса опасности [3]. При их воздействии на окружающую среду происходит нарушение экологического равновесия, период восстановления которого составляет не менее 10 лет после снижения вредного влияния существующего источника (СанПиН 2.1.7.1322-03). Загрязняющие вещества, содержащиеся в нефтяном шламе, оказывают негативное воздействие на поверхностные и подземные воды, почвенно-растительный покров, атмосферный воздух, биоту. В состав шламов входит также значительное количество ценных компонентов, навсегда «закапывать в землю» которые нецелесообразно. Согласно многочисленным исследованиям, фазовый состав нефтяных шламов представляет собой устойчивые смеси нефтяной, водной фаз и механических примесей. Содержание каждой фазы значительно изменяется в зависимости от процесса и места образования отхода, состава сырья, срока и условий хранения и других факторов. Для утилизации использовали усредненные образцы НШ из шламонакопителей нефтеперерабатывающих предприятий (таблица 1).

Таблица 1 - Характеристика образцов нефтяных шламов

Образец НШ	Физико-химическая характеристика		Фазовый состав, % масс			рН водной вытяжки
	внешний вид	плотность, г/см ³	вода	механические примеси	органические вещества	
1	густая вязкая масса черного цвета	1,415	28,2	33,6	38,2	7,56
2	жидкая масса черно-коричневого цвета	1,076	49,0	28,4	22,6	7,93

Содержание тяжелых металлов в образцах определили методом атомно-абсорбционного анализа на спектрометре «КВАНТ-2АТ» в

соответствии с ПНДФ 16.3.24. При этом установлено превышение допустимых по ГН 2041-06 норм для Ni, Zn, Cu, Pb в образце 1 и Ni, Zn, Cu в образце 2. Содержание серы определили равным 0,74 и 0,86 % масс. для образцов 1 и 2, соответственно, на рентгенофлуоресцентном энергодисперсионном анализаторе SPECTRO (ASOMA), серия 200T. С учетом состава ЗВ в отходах расчетным методом установлен 3 класс опасности НШ.

Для выявления эмиссии загрязняющих веществ в водную среду из отходов применяли методику на основе тонкослойной хроматографии (ТСХ) с использованием денситометра Sorbfil и программного обеспечения версии 2.0. Установлено, что концентрация ЗВ в водной вытяжке нефтяного шлама составляет в среднем для образца 1 – $(2,23 \pm 0,03)$ мг/л, для образца 2 – $(2,62 \pm 0,02)$ мг/л, что в 50 раз превышает ПДК нефтепродуктов для рыбохозяйственных водоемов, равное 0,05 мг/л [4].

В настоящее время сложилось приоритетное направление в обращении с отходами – использование их в качестве вторичных материальных ресурсов, что актуально и для нефтяных шламов. Ранее нами предложена композиция, содержащая углеродный сорбент, полученный пиролизом изношенных автомобильных шин [4]. Установлено, что избыточное количество оксида кальция и гидроокиси кальция в продукте утилизации снижается с применением кремнеземсодержащего сорбента – термически обработанной рисовой лузги (патент РФ № 2359982), что впоследствии подтверждено использованием отработанного силикагеля в обезвреживающей НШ композиции [5]. Продукты утилизации при этом могут быть использованы в качестве эффективных органоминеральных добавок в строительные материалы [6, 7] и минеральных порошков в асфальтобетонные покрытия [8]. Поэтому целью данной работы является разработка рецептуры обезвреживающей НШ композиции (оксид кальция,

кремнеземсодержащий сорбент, модификатор), содержащей в качестве сорбента термически обработанную рисовую лузгу. Кремнеземсодержащий сорбент состоит на 94% масс. из диоксида кремния и обладает сорбционными свойствами в отношении углеводородов нефти и тяжелых металлов [9]. Выпуск опытных партий сорбента из отхода рисоводства осуществлен на производственных мощностях завода Сатурн (г. Краснодар).

Нами изучена возможность образования более прочной капсулы продукта утилизации НШ и менее растворимой в воде ее оболочки за счет содержания в ней силиката кальция при использовании кремнеземсодержащего сорбента. Для этого первоначально выявлено взаимодействие оксида кремния сорбента с гидроксидом кальция в зависимости от времени выдержки реакционной смеси. Снижение объема раствора 0,1N HCl, пошедшего на титрование гидроксиды кальция, свидетельствует об образовании силикатов кальция (рисунок 1, уравнение 1 и 2).

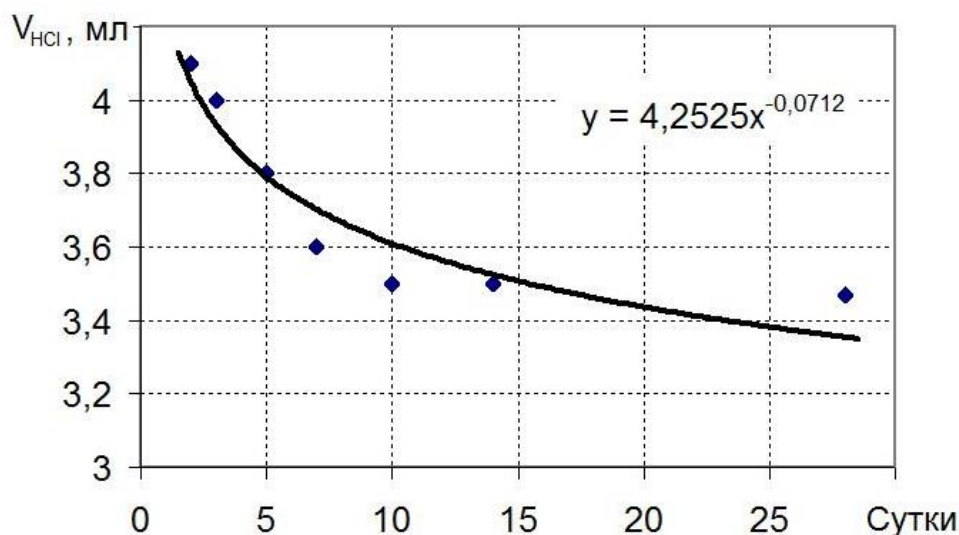


Рисунок 1 – Зависимость объема 0,1N HCl, пошедшего на титрование $\text{Ca}(\text{OH})_2$, от времени выдержки





Разработка рецептуры для получения продукта утилизации НШ заключалась сначала в определении соотношения НШ:СаО, достаточного для его перевода из вязкотекучего состояния в сыпучее. По минимальной потере массы в воде продукта смешения установлено оптимальное соотношение НШ:СаО, равное 1:1,5, примененное в последующей разработке способа утилизации. Состав и экологическую безопасность обезвреживающей композиции установили путем определения эмиссии ЗВ в водную среду методом ТСХ. Для этого анализировали водные вытяжки из продукта утилизации, полученного смешением каждого компонентного состава обезвреживающей композиции (ОК) с НШ (таблица 2).

Таблица 2 - Определение состава композиции для утилизации НШ

Номер пробы НШ 1 / НШ 2	Состав обезвреживающей НШ композиции, % масс.			Концентрация ЗВ в водной вытяжке, $C_{зв\text{ ср.}}$, мг/л	
	СаО	SiO ₂ -содержащий сорбент	модификатор	образец НШ 1	образец НШ 2
1/16	80	20	-	1,76±0,05	0,98±0,03
2/17	79	20	1	0,31±0,01	0,56±0,02
3/18	77	21	2	0,15±0,02	0,20±0,03
4/19	75	22	3	0,47±0,03	0,62±0,01
5/20	74	21	5	0,79±0,02	0,68±0,01
6/21	89	10	1	0,87±0,04	0,85±0,04
7/22	84	14	2	0,68±0,03	0,72±0,05
8/23	80	18	2	0,18±0,05	0,27±0,03
9/24	76	22	2	0,41±0,02	0,37±0,02
10/25	73	24	3	0,53±0,01	0,54±0,03
11/26	60	39	1	2,0±0,1	1,13±0,04
12/27	70	29	1	0,92±0,02	0,92±0,03
13/28	75	23	2	0,30±0,02	0,52±0,04
14/29	85	12	3	0,71±0,03	0,68±0,02
15/30	90	7	3	0,87±0,04	0,56±0,02

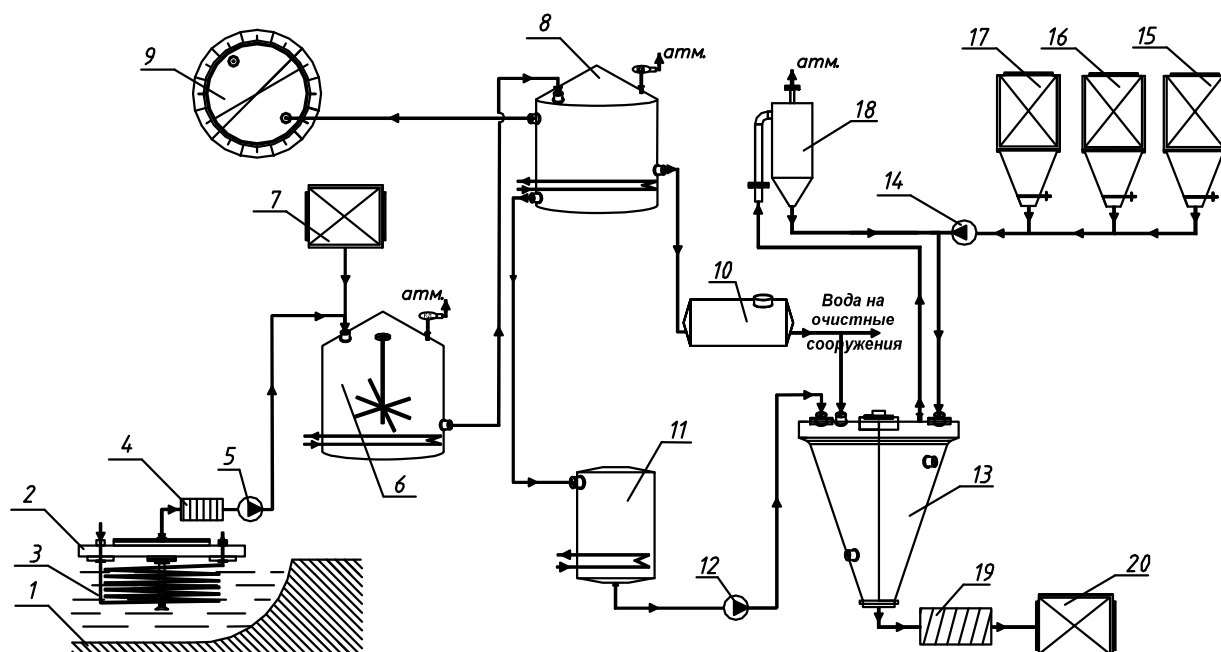
Установлено, что при содержании СаО менее 70 % масс. в составе композиции продукт утилизации представляет собой комковатую бурую

массу с характерным запахом нефтепродуктов (проба 11/26). При содержании сорбента менее 18% масс. сорбция НШ осуществляется в недостаточном объеме (пробы 6/21, 7/22, 14/29, 15/30), о чем свидетельствует повышенная эмиссия ЗВ в водную среду. Достаточное количество модификатора в композиции принято по уровню гидрофобности продукта утилизации (пробы 2/17-4/19, 8/23, 9/24). Таким образом, определены следующие оптимальные соотношения компонентов в составе ОК: сорбента от 18 до 22 % масс., модификатора от 1 до 3 % масс., остальное – оксид кальция. При утилизации нефтяного шлама кремнеземсодержащий сорбент поглощает содержащиеся в НШ тяжелые металлы и углеводороды и образует нерастворимые силикаты кальция, которые снижают вымываемость загрязняющих веществ из капсул продукта утилизации. За счет нейтрализации гидроксида кальция окисью кремния, а также углекислым газом атмосферного воздуха, снижено негативное воздействие на почвенную биоту и гидросферу. Образование силикатов и карбонатов кальция в продукте утилизации в процессе смешения ОК и НШ и затем при хранении, подтверждено данными рентгенофазового анализа на дифрактометре SHIMADZU XPD-7000 (медное излучение, $\lambda_{\text{Cu}} = 1,5406 \text{ \AA}$) по совпадению спектра образца со спектрограммой эталонного химически чистого минерального вещества-стандарта из базы данных ICDD PDF-2. В связи с вышеизложенным, поступление в водную среду вредных веществ уменьшается в сравнении с ОК, содержащей углеродный сорбент, на 18-72 % [4] и до 15 раз установлено снижение эмиссии ЗВ в водную среду по сравнению с водными вытяжками образцов НШ. Расчетным методом определено, что

продукт утилизации НШ относится к 4 классу опасности и является малоопасным материалом, т. е. уровень негативного воздействия на окружающую среду значительно снижен.

Таким образом, полученные продукты утилизации нефтяного шлама с использованием кремнеземсодержащего сорбента являются экологически более безопасными относительно традиционно используемых композиций с углеродными сорбентами. При этом применение термически обработанной рисовой лузги обеспечивает сохранение природных ресурсов при производстве сорбентов за счет замены их на отходы сельского хозяйства.

Нами разработан комплексный подход, обеспечивающий экологически безопасную и экономически оправданную утилизацию разнородных по составу и сроку хранения шламов, возвращая в производственный цикл нефтепродукты и воду. Результат достигается разделением нефтяного шлама на основные компоненты с последующей утилизацией нефтезагрязненного осадка реагентным методом на основе разработанной нами обезвреживающей композиции, включающей оксид кальция, сорбент и модификатор. Такой подход учтен при разработке технологической линии [10], обеспечивающей практическую реализацию процесса с получением экологически безопасного продукта (рисунок 2).



1-амбар НШ; 2- понтон; 3 - паровой змеевик; 4- фильтр-решетка; 5- шнековый насос; 6- резервуар-смеситель; 7- емкость хим. реагентов; 8 - емкость-разделитель; 9 - нефтепродуктосборник; 10 - водосборник; 11 - емкость для нефтезагрязненного остатка; 12 - питатель; 13 - реактор-смеситель; 14 - питатель; 15 - бункер для CaO; 16 - бункер для модификатора; 17 - бункер для сорбента; 18 - циклон, 19 - ленточный конвейер; 20 – блок отгрузки потребителю

Рисунок 2 – Линия по утилизации нефтяных шламов

Линия позволяет проводить забор вязких нефтяных шламов с помощью насосного оборудования установленного на понтоне, оборудованном паровым змеевиком непосредственно из шламонакопителя предприятия-собственника отхода. Отделение водной и нефтяной фаз из НШ осуществляется отстаиванием при подогреве и добавлении деэмульгатора. Отделенная нефтяная составляющая направляется на повторную переработку, водная фаза поступает в емкость 10 и на очистные сооружения предприятия, нефтезагрязненный осадок обезвреживают реагентным методом с использованием разработанной композиции. С

целью предотвращения загрязнения воздушной среды взвешенными частицами продуктов гашения оксида кальция и утилизации НШ, реактор-смеситель оборудован пылеуловителем с возвратом собранной твердой фазы в смеситель. Необходимое количество воды для гашения оксида кальция вводят в смеситель из емкости 10 с учетом содержания ее в нефтезагрязненном осадке, полученном при разделении НШ.

Выводы:

1. Научно обосновано и предложены разделение нефтяного шлама НПЗ с целью сохранения природных ресурсов – углеводородов и воды, возвратом их в производственный цикл и утилизация нефтезагрязненного осадка реагентным методом.

2. Утилизация НШ с использованием кремнеземсодержащего сорбента обеспечивает снижение эмиссии загрязняющих веществ в водную среду до 15 раз по сравнению с водными вытяжками образцов нефтяного шлама.

3. Замена углеродного сорбента на кремнеземсодержащий в составе обезвреживающей НШ композиции обеспечивает снижение эмиссии ЗВ в водную среду на 18-72 %.

4. Технологическая линия позволяет комплексно решить проблему ресурсосбережения ценных компонентов и экологически безопасно утилизировать нефтяные шламы НПЗ.

Список использованных источников

1 «Petroleum 2012» Выставка нефтяного оборудования АЗС и АГЗС: оборудование и строительство. <http://www.ides-expo.ru/home/exhibitions/petroleum.aspx> (дата обращения: 17.11.2011).

2 Свалку нефтяных отходов нашли сотрудники Росприроднадзора // <http://news.mail.ru/inregions/south/23/7467311/> (дата обращения: 30.11.2011).

- 3 Федеральный классификационный каталог отходов / Утв. приказом МПР РФ от 2 декабря 2002 г. № 786 (с изменениями, внесенными приказом МПР РФ от 30 июля 2003 г. № 663).
- 4 Косулина Т.П., Кононенко Е.А., Цокур О.С. Утилизация нефтяных шламов реагентным методом и использование продуктов утилизации в качестве вторичных материальных ресурсов // Альтернативная энергетика и экология. – 2012. № 2.
- 5 Литвинова Т.А., Винникова Т.В., Косулина Т.П. Реагентный способ обезвреживания нефтешламов // Экология и промышленность России. 2009. №10. С. 40-43.
- 6 Ручкина О.И. Экологические технологии: обзор основных направлений использования нефтеотходов в качестве вторичного сырья // Инженерная экология. 2004 г. № 1. С. 2 – 17.
- 7 Литвинова Т.А., Павленко П.П., Косулина Т.П. Использование органоминеральных добавок на основе отходов нефтегазового комплекса в производстве керамзита // Экология и промышленность России. 2011. №3. С. 20-22.
- 8 ГОСТ 16557-2005. Порошок минеральный для асфальтобетонных и органоминеральных смесей. Технические условия. Минск: МНТКС, 2005. - 21 с.
- 9 Гафаров И.Г., Мишулин Г.М., Алешин Н.Е., Туманьян Н.Г. Физико-химические свойства лузги риса и сорбента из нее // Рис России. – 1997. №4. С.11-12.
- 10 Технологическая линия комплексного обезвреживания застаревших нефтяных шламов: пат. 92009 Рос. Федерация, заявл. 16.12.2009, опубл. 10.03.2010. 5 с.// Косулина Т.П., Кононенко Е.А., Рогожева И.И.