

УДК 504.064.47

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОБЕЗВРЕЖИВАЮЩЕЙ КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ УТИЛИЗАЦИИ НЕФТЕШЛАМОВ И ОТРАБОТАННОГО СОРБЕНТА ОДМ-2Ф¹

Косулина Т. П.², Цокур О. С.³, Литвинова Т. А.⁴

USING OF DECONTAMINATION COMPOSITION FOR UTILIZATION OF OIL-SLIMES AND EXHAUSTED SORBENT ODM-2F

Kosulina T. P., Tsokur O. S., Litvinova T. A.

Ecological danger of oil-slimes and exhausted sorbent ODM-2F is identified by calculating second and third class of hazard. Data of exhausted sorbent ODM-2F chemical reactivity with calcium oxide is presented. Compositions for waste utilization by reagent capsulation with calcium oxide are developed and ecological safety of products of utilization through quantitative thin-layer chromatography is identified.

Keywords: utilization, oil-slimes, exhausted sorbent ODM-2F, calcium oxide, quantitative thin-layer chromatography, derivatography, calcium silicates.

Введение

Развитие нефтегазового комплекса России неразрывно связано с возрастанием техногенной нагрузки на природные экосистемы. Проблема негативного влияния на биосферу отходов, образующихся при добыче, транспортировке, хранении углеводородного сырья, решается недостаточно эффективно. Однако наметилась тенденция переработки и использования отходов в качестве вторичного сырья, что обеспечивает сохранение природных ресурсов и резко снижает уровень загрязнения окружающей среды. Наиболее универсальным методом, позволяющим утилизировать нефтешламы (НШ) различного состава, плотности и времени хранения и получать вторичные материальные ресурсы (ВМР), является реагентный или «химический» метод утилизации, известный в мировой практике как «Технология DCR-процесс» [1]. Этот процесс обеспечивает капсулирование и нейтрализацию НШ оксидами щелочноземельных металлов. Химиче-

ский метод активно применяется и разрабатывается в России и все более обращает на себя внимание собственников отходов и организаций по переработке отходов как удовлетворяющий требованиям к наилучшим доступным технологиям [2].

Исходным реагентом, дающим в результате последовательно протекающих химических реакций гидратации и карбонизации тонкодисперсное твердое вещество с большой удельной поверхностью, отвечающее требованиям экологической защиты, служит негашеная кальциевая известь. В ходе реакции гашения известь увеличивает удельную поверхность в 15–30 раз и тем самым превращается в объемное вяжущее вещество с высокой адсорбционной способностью для молекулярных веществ [3, 4]. Разогретые нефтяные отходы вовлекаются в известковые капсулы с получением сухого гидрофобного мелкодисперсного порошка. Известны способы утилизации НШ химическим способом с использованием в составе обезвреживающих композиций (ОК) на основе оксида кальция раз-

¹Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки РФ (14.B37.21.1539 «Мониторинг объектов размещения отходов нефтегазовой отрасли, их ликвидация разработкой эффективных способов утилизации для снижения загрязнения окружающей среды»).

²Косулина Татьяна Петровна, д-р хим. наук, профессор кафедры технологии нефти и газа Кубанского государственного технологического университета; e-mail: kosulina@rambler.ru.

³Цокур Ольга Сергеевна, младший научный сотрудник кафедры технологии нефти и газа Кубанского государственного технологического университета; e-mail: landych_14@mail.ru.

⁴Литвинова Татьяна Андреевна, старший преподаватель кафедры технологии нефти и газа Кубанского государственного технологического университета; e-mail: soleado_sta@mail.ru.

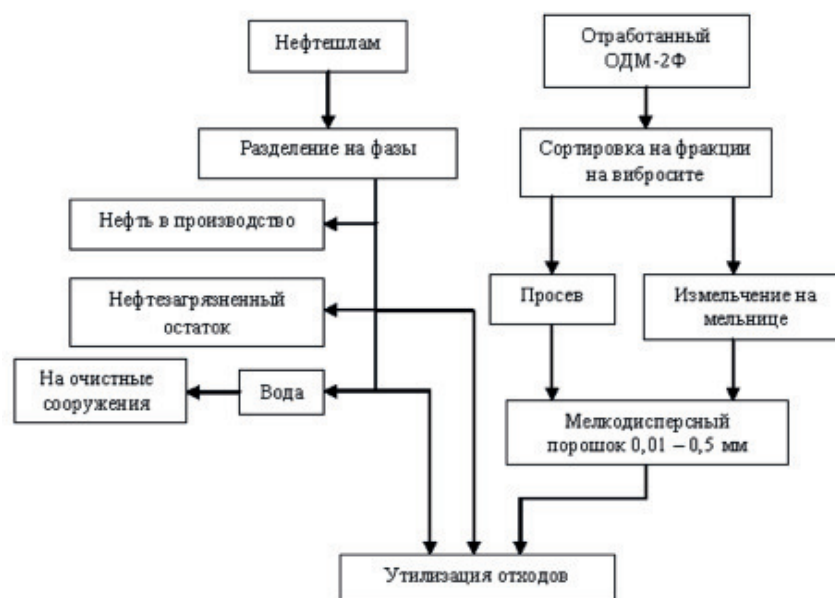


Рис. 1. Схема подготовки нефтешлама и отработанного ОДМ-2Ф для утилизации

личных сорбентов: углеродного сорбента [5], термически обработанной рисовой лузги [6], отработанного силикагеля [7]. Установлено, что введение в состав обезвреживающей композиции кремнеземсодержащего сорбента в большей степени позволяет снизить растворимость капсул продукта утилизации за счет образования малорастворимых силикатов и карбонатов кальция при взаимодействии оксида кальция с оксидами кремния и углекислым газом атмосферного воздуха соответственно [6].

Целью исследования является получение экологически безопасного продукта утилизации НШ с использованием отработанного сорбента ополки дробленые модифицированные (ОДМ-2Ф) после очистки сточных вод для оборотного водоснабжения на нефтеперерабатывающем заводе. Применение кремнеземсодержащих сорбентов, в том числе отхода ОДМ-2Ф, в качестве ВМР является актуальным при реализации «Технологии DCR-процесс».

1. Характеристика объектов исследования

В качестве нефтесодержащих отходов изучены нефтешлам и ОДМ-2Ф, образовавшиеся на очистных сооружениях нефтеперерабатывающего завода. В ходе исследования НШ были определены: доля воды — 42,72 %, механических примесей — 9,29 % и органической части — 39,96 %, в составе по-

следней определены содержание асфальтенов — 0,05 %, мальтенов — 7,98 %, в том числе смол — 3,43 % и масел — 0,44 %. Подтверждено содержание преимущественно высокомолекулярных предельных углеводородов разветвленного строения, а также парафины, циклоалканы, антрацены.

Для сохранения ценных компонентов и снижения расхода ОК обводненный и обогащенный органическими веществами углеводородного состава НШ разделяют в центробежном поле согласно разработанной технологической линии [8]. В лабораторных условиях исследуемый НШ перед утилизацией центрифугируют в течение 5 мин. при частоте вращения ротора 4000–5000 об/мин. Полученный твердый остаток (63,7 %) НШ используют для утилизации, нефть (14,5 %) направляют на НПЗ, а воду (21,8 %) при необходимости применяют в процессе гашения извести или направляют на очистные сооружения (рис. 1).

Полученные данные о компонентном составе нефтешлама учтены при расчете [9] класса опасности отхода (табл. 1).

Исходя из значения суммарного показателя степени опасности вредных веществ $\sum K_i = 3060,10$, который находится в интервале от 1000 до 10000, нефтешлам соответствует 2 классу опасности, т.е. высокоопасному отходу.

Кремнеземсодержащий сорбент ОДМ-2Ф согласно [10] используют в водоподготовке и очистке воды, загрязненной нефтепро-

Таблица 1. Результаты расчета класса опасности нефтешлама

№ п/п	Компоненты отхода	C_i , мг/кг	W_i , мг/кг	K_i
1	Цинк	32,89	463,40	0,07
2	Никель	12,76	128,80	0,10
3	Кадмий	0,12	26,90	0,00
4	Кобальт	2,65	213,79	0,01
5	Железо	3043,39	2511,89	1,21
6	Медь	14,92	358,9	0,04
7	Серосодержащие соединения (в пересчете на серу)	7549,00	2154,44	3,50
8	Нефтепродукты	153300,00	1000	153,00
9	Парафины	57211,56	1000000	0,06
10	Циклоалканы	5643,62	100	56,54
11	Антрацены	2844,81	1	2844,81
12	Вода	427200,00	1000000	0,43
			Итого:	3060,10

дуктами. Для отработанного ОДМ-2Ф после года эксплуатации определены основные физико-химические характеристики: внешний вид — коричневые гранулы размером 0,5–2,0 мм, плотность пикнометрическим методом — 0,7 кг/м³, водопоглощение — 12 %. Содержание органических веществ в отработанном сорбенте установлено по потере массы при прокаливании — 5,82 %.

Для выяснения экологической опасности отработанного ОДМ-2Ф на основе данных количественного химического анализа проведен расчет класса опасности (табл. 2).

Полученная величина суммарного показателя степени опасности $\sum K_i = 220,05$ позволяет отнести отход к третьему классу опасности для окружающей среды, т.к. $1000 \geq K > 100$ [9]. Отработанный кремнеземсодержащий сорбент ОДМ-2Ф, являясь опасным отходом для окружающей среды в процессе хранения на полигонах, способен поглощать загрязняющие вещества (ЗВ) и вступать в реакцию с оксидом кальция. Для использования отработанного ОДМ-2Ф в составе ОК отход сортируют на фракции на вибросите до и после измельчения на мельнице с получением фракций 0,01–0,5 мм (рис. 1).

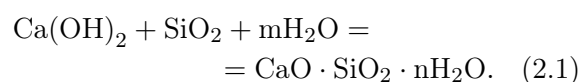
Ранее [11] были определены средняя концентрация ЗВ в воде, мигрирующих из НШ и ОДМ-2Ф, составляющая 2,1 и 1,97 мг/дм³, что соответствует 42 и 40 ПДК_{р.х.}. Расчеты класса опасности свидетельствуют об опасности НШ и отработанного ОДМ-2Ф для окружающей среды при хранении. Поэтому целесообразно эти отходы обезвреживать и утилизировать химическим методом с после-

дующим использованием продукта утилизации в качестве ВМР в промышленности.

2. Обоснование реакционной способности отработанного сорбента ОДМ-2Ф с оксидом кальция

Известно, что действие диатомитов как активных минеральных добавок основано на способности содержащегося в них аморфного кремнезема связывать известь в низкоосновные гидросиликаты кальция [12]. Учитывая этот факт, авторами определено применение отработанного сорбента ОДМ-2Ф в обезвреживающей композиции (ОК) для утилизации нефтешламов (НШ), основанное на его способности поглощать содержащиеся в нефтешламе тяжелые металлы и углеводороды.

Первоначально изучено образование силикатов кальция при взаимодействии извести и отработанного ОДМ-2Ф в массовом соотношении 1:1,2 гидроксида кальция и оксида кремния при трехкратном повторении



Контроль превращений проведен методом титрования на 1, 2, 3, 5, 8, 15 и 30-е сутки (рис. 2).

Снижение объема кислоты 0,1 N HCl, пошедшего на титрование раствора Ca(OH)_2 , в воде свидетельствует о расходе Ca(OH)_2 и образовании нерастворимых силикатов кальция, которые снижают растворимость капсул продукта утилизации. Тем самым, подтверждена возможность использования отрабо-

Таблица 2. Результаты расчета класса опасности отработанного ОДМ-2Ф

№ п/п	Компоненты отхода	C_i , мг/кг	W_i , мг/кг	K_i
1	Цинк	96	1552,387	0,06184
2	Никель	33	1552,387	0,021258
3	Кобальт	15	1000	0,015
4	Хром	92	2404,3628	0,038264
5	Медь	30	3597,4934	0,008339
6	Свинец	27	598,4116	0,045119
7	Ванадий	53	4645,1528	0,01141
8	Стронций	138	2152,782	0,064103
9	MnO	446	398,1071	1,120302
10	Fe ₂ O ₃	41000	2154,435	19,03051
11	TiO ₂	3000	269,1534	11,14606
12	CaO	31600	1000000	0,0316
13	Al ₂ O ₃	59000	316,2277	186,5744
14	SiO ₂	122000	1000000	0,122
15	P ₂ O ₅	830	4641,9451	0,178804
16	Нитраты	109	562,3413	0,193832
17	Нефтепродукты	9950	7194,4898	1,383003
	Итого:			220,05

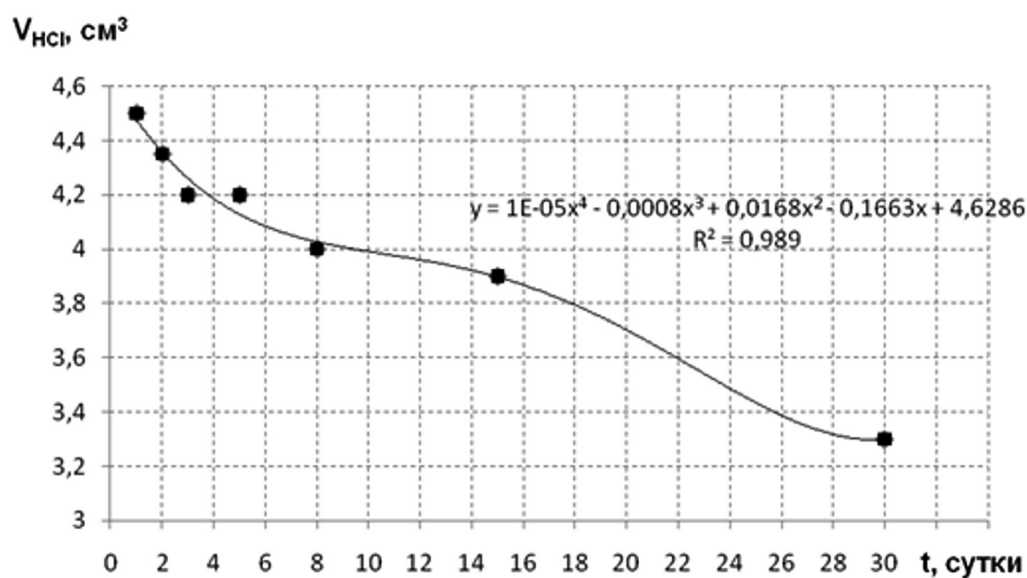


Рис. 2. Зависимость объема 0,1N HCl, пошедшего на титрование, от времени выдержки

Таблица 3. Состав обезвреживающей композиции и концентрации ЗВ в водной вытяжке продуктов утилизации

Продукт утилизации	CaO: отработанный ОДМ-2Ф (ОК)	НШ:CaO: отработанный ОДМ-2Ф	НШ:ОК	Концентрация ЗВ в водной вытяжке, $C_{зв}$, мг/л
1	1:0,33	1:0,8:0,27	1:1,07	$0,9 \pm 0,02$
2	1:0,38	1:0,8:0,3	1:1,1	$1,01 \pm 0,02$
3	1:0,41	1:0,8:0,33	1:1,13	$1,35 \pm 0,03$
4	1:0,5	1:0,8:0,4	1:1,2	$1,49 \pm 0,04$
5	1:0,62	1:0,8:0,5	1:1,3	$1,71 \pm 0,03$

танного ОДМ-2Ф в качестве кремнеземсодержащей добавки при реагентном обезвреживании НШ. За счет нейтрализации гидроксида кальция окисью кремния снижен уровень негативного воздействия на почвенную биоту и гидросферу.

3. Утилизация нефтешлама с обезвреживающей композицией — оксид кальция:отработанный ОДМ-2Ф

Для разработки оптимальной рецептуры обезвреживающей композиции с использованием кремнеземсодержащих сорбентов ранее [13] проведен подбор необходимого количества негашеной извести, достаточной для перевода НШ из вязкотекучего состояния в сухое сыпучее. Установлено оптимальное соотношение НШ:СаО от 1:0,7 до 1:1.

Для исследуемого нефтешлама осуществлен подбор оптимального соотношения НШ:СаО. НШ смешивают с оксидом кальция в соотношении от 1:0,5 до 1:0,8. При соотношении меньше 1:0,7 реакция не протекает полностью, т.к. не весь НШ переходит в сыпучее состояние, а при увеличении массовой доли оксида кальция выше 0,9 отмечен избыток непрореагировавшей извести. Определено, что оптимальным является соотношение НШ:СаО 1:0,7–1:0,8. Это учтено при разработке рецептуры для утилизации нефтешлама, рассмотрены также соотношения НШ:ОК от 1:1 до 1:1,3 (табл. 3).

В лабораторных условиях измельченную негашеную известь дисперсностью частиц 0,001–0,01 мм перемешивают с отработанным ОДМ-2Ф до однородного состояния с получением обезвреживающей композиции. Затем НШ смешивают с полученной ОК в соотношениях, указанных в табл. 3.

Для гашения оксида кальция вводят расчетное количество воды, необходимый объем которой определяют с учетом воды, имеющейся в НШ и водопоглощаемости отработанного ОДМ-2Ф



Расчет необходимого количества воды проводят по формуле

$$Z = \frac{18X}{56} - 0,21m + 0,12Y,$$

где Z — количество воды, необходимое для гашения оксида кальция, мл; X — масса оксида кальция, г; m — масса нефтешлама, г;

Y — масса отработанного ОДМ-2Ф, г; 21 % — содержание воды в НШ; 12 % — водопоглощаемость отработанного ОДМ-2Ф.

Для получения продукта утилизации добавляют воду, полученную при разделении НШ на фазы. После тщательного перемешивания в течение 10 мин. за счет экзотермической реакции гашения смеси разогреться до температуры $105^\circ \pm 2^\circ \text{C}$ и переходит из вязкого текучего состояния в твердое порошкообразное с образованием сухого гидрофобного мелкодисперсного порошка.

Анализ вымываемости продукта утилизации нефтешлама заключался в выделении эмульгированных и растворенных органических компонентов из воды экстракцией четыреххлористым углеродом, хроматографическом отделении нефтепродуктов от сопутствующих органических соединений других классов на колонке, заполненной оксидом алюминия по ПНД Ф 14.1:2.116—97, применении тонкослойной хроматографии и количественном определении органических веществ с помощью денситометра Sorbfil версии 2.0 методом абсолютной калибровки с внешним стандартом (табл. 3).

В результате проведенных опытов определено оптимальное соотношение НШ:ОК и состав обезвреживающей композиции для достижения экологической безопасности продукта утилизации. Вымываемость загрязняющих веществ в воду продукта утилизации 1 (табл. 3) составляет 0,9 мг/л, что в 2 раза ниже по сравнению с вымываемостью загрязняющих веществ из нефтешлама и отработанного ОДМ-2Ф.

Как видно на рис. 3, при постоянном соотношении НШ:СаО 1:0,8 минимальные значения концентрации ЗВ в водных вытяжках продукта утилизации от 0,9 до 1,35 мг/л достигнуты при количестве отработанного сорбента ОДМ-2Ф от 0,27 до 0,33, т.е. наиболее экологически безопасными являются продукты утилизации нефтешлама 1–3. При большем содержании ОДМ-2Ф более 0,33 концентрация ЗВ в водных вытяжках значительно увеличивается.

Образование кальцийсиликатной структуры в продукте утилизации НШ подтверждено данными дериватографии на приборе NETZSCH STA 409 PC Luxx при температуре анализа 30–1100°C (рис. 4). Уход свободной влаги происходит одновременно с разложением содержащейся в продукте утилизации летучих органических компонентов при температуре до 401°C с потерей массы

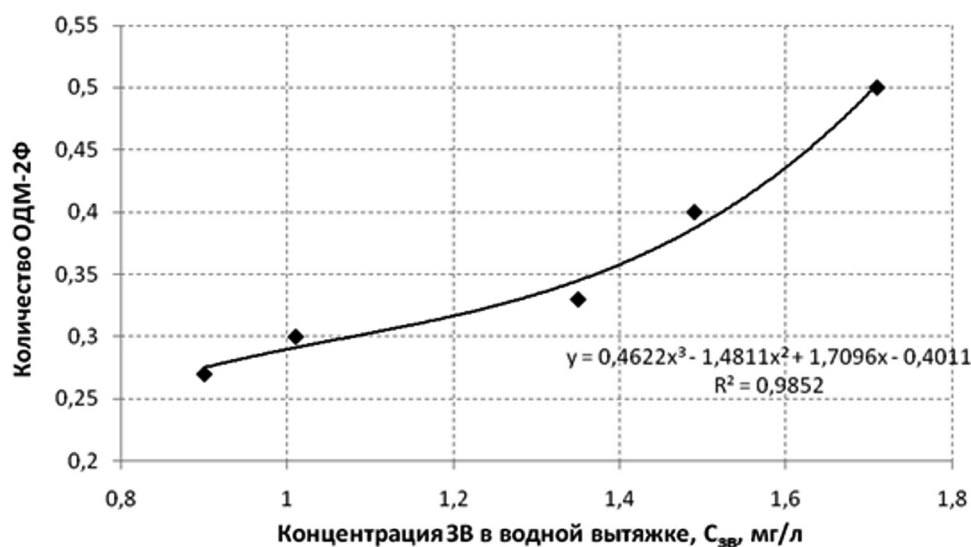


Рис. 3. Зависимость концентрации ЗВ от количества оксида кальция и отработанного сорбента

8,39 %. Скорость уменьшения массы падает, а тепловой эффект становится положительным, т.е. происходит выделение тепла. Такое возможно при экзотермической реакции термического разложения органических веществ в продукте утилизации. Разложение органических веществ с отделением более тяжелых углеводородов происходит в интервале 430–483°C с потерей массы 3,38 %, что обусловлено крекингом углеводородов нефти.

Пик при 620°C (рис. 4) с потерей массы 24,7 % означает разложение гидросиликата кальция $m\text{CaO} \cdot n\text{SiO}_2 \cdot q\text{H}_2\text{O}$ — продукта взаимодействия гидроокиси кальция с оксидом кремния, о чем свидетельствует отсутствие эндотермического эффекта при 500–530°C, характерного для гидроксида кальция [14]. Данные термографии подтверждают состав продукта обезвреживания в соответствии с ожидаемым. Наличие силикатов, гидросиликатов кальция в продукте утилизации обусловлено взаимодействием (2.1) оксида и гидроксида кальция с оксидом кремния в процессе обезвреживания НШ и при хранении. Присутствие нерастворимых в воде силикатов в продукте утилизации влияют на прочность оболочки капсулы, снижая вымываемость ЗВ в водную среду по сравнению с водными вытяжками из НШ, что определено методом количественной ТСХ с использованием денситометра Sorbfil (табл. 3). Характеристика продукта утилизации нефтешлама представлена в табл. 4.

Закключение

Отходы, образующиеся на очистных сооружениях, НШ и отработанный ОДМ-2Ф 2 и 3 класса опасности могут быть обезврежены в условиях осуществления химического способа с получением более безопасных продуктов утилизации, вымываемость загрязняющих веществ из которых составляет 0,9–1,35 мг/л.

В соответствии с составом продукт утилизации может найти применение в строительной отрасли в качестве экологически безопасной органоминеральной добавки в производстве керамических изделий, асфальтобетонов и водостойких бетонов.

С учетом экологического аспекта выполненной работы обеспечивается ресурсооборот отходов, сохраняющий природные ресурсы, и уменьшается негативная нагрузка на окружающую среду.

Литература

1. Рудник М. И., Гаврилов Ю. Л., Резанова Е. Е. Технологии и оборудование ТЭК: Технологическо-аппаратурные условия создания и применения комплексной переработки опасных отходов с использованием технологии «DCR процесс» // Экологический вестник России. 2012. №2. С. 36–43.
2. Литвинова Т. А., Цокур О. С., Косулина Т. П. О выборе наилучших доступных технологий утилизации отходов нефтегазовой отрасли // Современные проблемы науки и образования. 2012. №6. Прил. «Технические науки». С. 53.

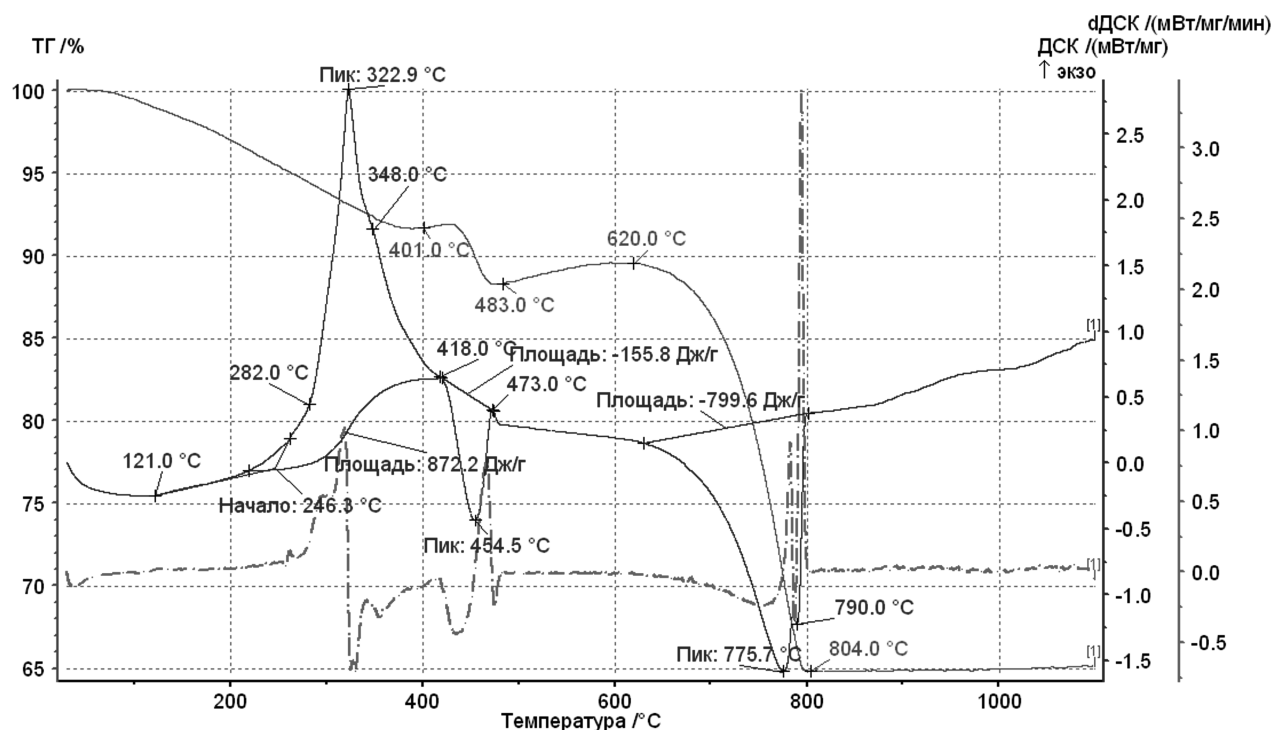


Рис. 4. Дериватограмма продукта утилизации нефтешлама 1

Таблица 4. Характеристика продукта утилизации нефтешлама 1

Наименование показателя	Значение	Метод анализа
1. Агрегатное состояние	твердый (мелкодисперсный порошок)	визуально
2. Цвет	серо-коричневый	визуально
3. Запах	не более 2 баллов	МУ 2.1.674-97
4. Насыпная плотность, кг/м ³	700	ГОСТ 9758-86
5. pH водной вытяжки, не более	11	ГОСТ 26423-85
6. Состав, % влага и легкие углеводороды тяжелые углеводороды силикаты кальция	8,39 3,38 24,7	дериватография
7. Содержание загрязняющих веществ в водной вытяжке, мг/дм ³	0,9	количественная ТСХ с применением денситометра Sorbfil

3. Рудник М. И., Кичигин О. В. Технология переработки и утилизации нефтяных отходов с применением оборудования «ИНСТЭБ» // Мир нефтепродуктов. 2004. № 4. С. 33–35.
4. Bolsing F. DCR Technology in the Field of Environmental Remediation. In "Remediation of Hazardous Waste Contaminated Soils" / Ed. by Donald L. Wise and Debra J. Trantolo Marcel Dekker, Inc. New York. P. 869–923.
5. 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. С. 187–192.
6. Косулина Т. П., Кононенко Е. А. Повышение экологической безопасности продукта утилизации нефтяных шламов // Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета. 2012. № 04(78). Режим доступа: <http://ej.kubagro.ru/2012/04/pdf/64.pdf>.
7. Аль-Варис Я. А., Черных В. Ф., Солнцева Т. А., Косулина Т. П. Исследование твердых отходов нефтегазового комплекса и использование их в качестве ВМР. 2. Утилизация отработанного силикагеля с получением экологически безопасных строительных материалов // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2009. № 1. С. 31–37.
8. Косулина Т. П., Литвинова Т. А., Шадрина Д. С., Чиркова С. С. Линия по производству органоминеральной добавки: пат. 93791 Рос. Федерация. №2010101175, заявл. 15.01.2010; опубл. 10.05.2010.
9. Методическое пособие по применению «Критериев отнесения опасных отходов к классам опасности для окружающей природной среды» / Сост.: З. А. Васильченко, В. И. Ковалева, А. В. Ляшенко. М., 2003. 16 с.
10. ТУ 2164-003-50303912-03 Опoки дробленые модифицированные (ОДМ-2Ф).
11. Литвинова Т. А., Цокур О. С., Зубенко Ю. Ю., Косулина Т. П. Решение проблемы утилизации нефтесодержащих отходов с вовлечением их в ресурсооборот // Современные проблемы науки и образования. Режим доступа: <http://www.science-education.ru/106-7707>.
12. Пустовгар А. П. Эффективность применения активированных диатомитов в сухих строительных смесях // Строительные материалы. 2006. № 11. С. 31–37.
13. Литвинова Т. А. Экологические аспекты обезвреживания и утилизации углеводородсодержащих отходов нефтегазового комплекса: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Краснодар, 2011. 24 с.
14. Берг Л. Г., Бурмистрова Н. П., Озерова М. И., Цуринов Г. Г. Практическое руководство по термографии / Под ред. Е. Е. Сидоровой. Казань: Издательство Казанского университета, 1976. 221 с.

Ключевые слова: утилизация, нефтешламы, отработанный сорбент ОДМ-2Ф, оксид кальция, количественная тонкослойная хроматография, дериватография, силикаты кальция.

Статья поступила 30 августа 2013 г.

Кубанский государственный технологический университет, г. Краснодар

© Косулина Т. П., Цокур О. С., Литвинова Т. А., 2013