

УДК 504.064

РАЗРАБОТКА СПОСОБА ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ НЕФТЕШЛАМОВ И НЕФТЕГРУНТОВ ТЕРМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С ПОЛУЧЕНИЕМ ПРОДУКТОВ ДЛЯ ПРОМЫШЛЕННОГО СТРОИТЕЛЬСТВА

Лагутенко М.А.¹, Литвинова Т.А.², Косулина Т.П.³

DEVELOPMENT THE METHOD OF OIL-SLIME AND OIL-CONTAMINATED SOIL THERMAL TREATMENT TO OBTAIN PRODUCTS FOR INDUSTRIAL CONSTRUCTION

Lagutenko M.A.^{*}, Litvinova T.A.^{**}, Kosulina T.P.^{**}

^{*} *Kuban State University, Krasnodar, Russia*

^{**} *Kuban State University of Technology, Krasnodar, Russia, e-mail: soleado_sta@mail.ru*

Abstract: The article proposes the method of oil-slime and oil-contaminated soil neutralization by thermal treatment including stage of raw material pre-forming. It is suggested the composition of the raw mix. The optimal temperature condition is identified. It is obtained the products with physical and mechanical properties suitable for use as aggregates in road and industrial construction.

Keywords: oil-slime, oil-contaminated soil, utilization, thermal treatment, granulous aggregate.

Введение

Одним из наиболее распространенных методов обезвреживания нефтешламов и нефтегрунтов на территории Краснодарского края является термический, реализуемый путем их сжигания во вращающихся барабанных печах на полигонах размещения нефтесодержащих отходов [1]. Ранее определен гранулометрический состав золы, характеризующийся наличием до 72,5 % мелкозернистых фракций и около 22,5 % более крупных фракций размером 5–10 мм [2]. Таким образом, содержание фракций, наиболее перспективных для использования в качестве вторичных материальных ресурсов, является незначительным, и они применяются лишь для внутренних нужд в качестве добавки в вяжущее. Основную часть продуктов обезвреживания отходов (золу) хранят на полигоне как непригодную для дальнейшего применения по физико-механическим свойствам. Получение в результате обжига мелкозернистых фракций в составе золы связано с отсутствием формования сырьевого материала при определенной влажности. Используемая технология сжигания нефтеотходов характе-

ризуется повышенным (в среднем на 25%) потреблением энергетических ресурсов, поскольку переработка осуществляется фактически «мокрым методом» [3]. Обжиг сырьевых гранул после соответствующей термopодготовки позволяет обеспечивать энергосбережение.

Многокомпонентный и неоднородный состав отходов также оказывает влияние на физико-химические процессы при обжиге и качественные показатели готового продукта. Целью исследования является разработка энергосберегающего способа термического обезвреживания нефтегрунта и нефтешламов с получением экологически безопасных продуктов для использования в строительстве в качестве заполнителей согласно ГОСТ 9757 [4] или в дорожной промышленности для подсыпки дорог. Для достижения поставленной цели необходимы:

- введение стадии предварительной подготовки нефтесодержащих отходов;
- разработка состава сырьевой смеси для получения заполнителей в лабораторных условиях;
- введение стадии формования гранул с последующей их термopодготовкой;

¹Лагутенко Маргарита Александровна, магистрант кафедры геоэкологии и природопользования Кубанского государственного университета; e-mail: 635margo@mail.ru.

²Литвинова Татьяна Андреевна, канд. техн. наук, старший преподаватель кафедры технологии нефти и газа Кубанского государственного технологического университета; e-mail: soleado_sta@mail.ru.

³Косулина Татьяна Петровна, д-р хим. наук, профессор кафедры технологии нефти и газа Кубанского государственного технологического университета; e-mail: kosulina@rambler.ru.

- проведение экспериментальных исследований по обжигу гранул при различных температурах для выбора оптимального режима;
- определение физико-механических характеристик получаемых продуктов;
- разработка рекомендаций по дальнейшему использованию продуктов обезвреживания в отраслях промышленности.

1. Характеристика заполнителей

Применяемые на ООО «Агентство “Ртутная безопасность”» установки позволяют согласно [2] осуществлять обезвреживание нефтесодержащих отходов с получением экологически безопасного материала. Образующийся продукт (зола) подлежит дальнейшему захоронению как обезвреженный материал. Перспективным и рациональным является вторичное применение отходов производства и продуктов их обезвреживания. Ранее установлено [2], что при сжигании нефтесодержащих отходов в качестве заполнителя может быть использована фракция со степенью дисперсности 5–10 мм и выше, количество которых не превышает 22,5 % масс. Тем самым, актуальным представляется совершенствование данного способа обезвреживания для получения большей доли заполнителей, пригодных для строительной и дорожной отраслей.

Заполнители — природные или искусственные материалы определенного зернового состава, которые в оптимально составленной смеси в количестве до 80–90 % и в сочетании с вяжущим веществом образуют бетон и оказывают большое влияние на технологические свойства бетонной смеси и качество затвердевшего бетона. Стоимость заполнителей достигает 30–50 % стоимости бетонных и железобетонных конструкций, а иногда и более.

Рациональное применение заполнителей из отходов после термической обработки позволяет уменьшить расход вяжущего, снизить усадку цементных бетонов, увеличить за счет применения высокопрочных заполнителей прочность и модуль упругости бетона или снизить плотность бетона и его теплопроводность, используя для этой цели легкие пористые заполнители [3].

Заполнители, получаемые из отходов промышленности, производят, как правило, без изменения их химического состава. В эту

группу входят как плотный, так и пористый щебень и песок из металлургических и топливных шлаков, золы ТЭС, золошлаковые смеси, кирпичный бой. Кроме того, промышленные отходы используют при производстве искусственных заполнителей из природного сырья, отходов или их смеси обжигом со вспучиванием подготовленных гранул [3, 5].

Одним из важных показателей качества заполнителей является плотность их зерен. По этому признаку они подразделяются на плотные заполнители, со средней плотностью зерен свыше 2000 кг/м³, предназначенные для тяжелых (обычных) бетонов; пористые (легкие), имеющие пористую структуру с плотностью зерен менее 2000 кг/м³ (обычно 1600, ..., 400 кг/м³) для использования в легких бетонах или в качестве теплоизоляционного материала. Физико-механические показатели пород, используемых для получения заполнителей, характеризуют прочность, содержание зерен слабых пород, морозостойкость, пористость, водопоглощение и др.

2. Разработка рецептуры сырьевой смеси из нефтезагрязненного грунта и нефтешлама для получения заполнителя

В лабораторных условиях процесс получения гранулированного заполнителя включает следующие стадии: предварительную подготовку нефтезагрязненного грунта, разработку рецептуры сырьевой смеси из нефтезагрязненного грунта и нефтешлама, изготовление лабораторных образцов методом пластического формования, обжиг сырцовых гранул без предварительной термоподготовки и с термоподготовкой при температуре обжига 800 °С.

Предварительная подготовка нефтезагрязненного грунта. Исследуемый нефтезагрязненный грунт имеет влажность 30–35 %, что изначально превышает формовочную влажность сырцовых гранул, получаемых пластическим способом. Кроме того, в состав нефтезагрязненного грунта входят до 10–15 % масс. каменистых включений и до 5–7 % остатков растительности. Наличие каменистых включений способствует разрушению гранул в процессе термического обезвреживания. Однако накопление их позволяет использовать их в качестве природного заполнителя для получения высокопрочных бетонов. Остатки растительности перед

Таблица 1. Состав сырцовых гранул заполнителя

Образец	Нефтезагрязненный грунт, % масс.	Нефтешлам, % масс.	Формовочная влажность, %
1*	100	–	32
2	100	–	20
3	97	3	20
4	93,5	6,5	20
5	89	11	20

Примечание: * – нефтезагрязненный грунт без предварительной подготовки

Таблица 2. Лабораторные испытания сырьевых смесей 1–5 для получения гранулированного заполнителя без термоподготовки при температуре обжига 800 °С

Образец сырцовых гранул	Свойства гранул до обжига		Описание обожженных гранул
	объем, см ³	влажность, %	
1	1,96	19	Гранулы разрушились, светло-красные, в изломе светло-красные с белыми включениями
2	1,98	14,7	Гранулы разрушились, светло-красные, в изломе светло-красные
3	2,0	12,9	
4	1,95	13,6	Гранулы разрушились, светло-красные, в изломе светло-красные, поры незначительные
5	2,05	13,0	

обжигом не удаляют при получении пористых заполнителей и легких бетонов. В связи с этим целесообразным является предварительная подготовка нефтезагрязненного грунта перед обжигом в соответствии с п. 3.

Разработка рецептуры сырьевой смеси из нефтезагрязненного грунта и нефтешлама для изготовления гранулированного заполнителя с использованием отходов нефтегазовой отрасли заключается в выборе оптимального процентного содержания добавки нефтешлама в сырьевой смеси для достижения требований стандартов к готовой продукции. *Изготовление сырцовых гранул* проводится по методикам, изложенным в п. 3, из неподготовленного нефтегрунта (образец 1, табл. 1), а также из нефтегрунта после предварительной подготовки без нефтешлама (образец 2, табл. 1) и с добавкой нефтешлама в количестве от 3 до 11% масс (образцы 3–5, табл. 1).

Для установления оптимального температурного режима опытные образцы получают в различных условиях и определяют их физико-механические характеристики. Гранулы образцов 1–5 исследуют в трех режимах обработки: без предварительной термоподготовки и температуре обжига 800°С, при предварительной обработке при температуре 105°С и при температуре быстрого нагрева

до 200°С с последующим обжигом при температуре 800°С. Для полученных образцов гранулированного заполнителя определяют насыпную плотность и коэффициент вспучивания (табл. 2–4).

2.1. Получение гранулированного заполнителя без предварительной термоподготовки гранул

При обжиге гранул, отформованных как из нефтезагрязненного грунта без предварительной подготовки (образец 1), так и с подготовкой без добавления нефтешлама (образец 2) и с добавкой нефтешлама в количестве 3, 6,5 и 11 % масс. (образцы 3–5), без предварительной термоподготовки и температуре обжига 800°С происходит их разрушение (табл. 2), что обусловлено высокой влажностью гранул (табл. 1).

2.2. Получение гранулированного заполнителя при высушивании гранул до постоянной массы

При обжиге гранул, высушенных до постоянной массы при температуре 105°С и отформованных как из нефтезагрязненного грунта без предварительной подготовки (образец 1), так и с подготовкой без добавления нефтешлама (образец 2) и с нефтешламом в

Таблица 3. Лабораторные испытания сырьевых смесей 1–5 для получения гранулированного заполнителя с термоподготовкой при $t = 105^{\circ}\text{C}$

Образец сырьевых гранул	Гранулы перед термоподготовкой		Показатели гранулированного заполнителя			Описание обожженных гранул
	объем, см ³	влажность, %	объем, см ³	объемная масса, г/см ³	коэф. вспучивания	
1	1,97	19	2,2	1,32	1,1	Гранулы светло-красные с трещиноватой поверхностью, в изломе светло-красные с белыми включениями, поры незначительные
2	2,0	4,5	2,35	1,24	1,17	Гранулы светло-красные с белыми включениями, в изломе светло-красные, поры незначительные
3	2,05	2,9	2,31	1,01	1,13	Гранулы светло-красные, в изломе светло-красные с белыми включениями, поры незначительные
4	2,1	3,2	–	–	–	Гранулы разрушились, светло-красные, в изломе светло-красные, поры незначительные
5	1,98	3,3	–	–	–	

количестве 3 % масс. (образец 3), при температуре обжига 800°C гранулы не разрушаются (таблица 3). При данной температуре обжига вспучивание гранул не происходит. При обжиге высушенных при температуре 105°C до постоянной массы гранул из подготовленного нефтешламового грунта с добавкой нефтешлама в количестве 6,5–11 % масс. (образцы 4, 5), при температуре обжига 800°C происходит их разрушение (табл. 3), что обусловлено повышенным содержанием органических компонентов в сырьевой смеси.

2.3. Получение гранулированного заполнителя при быстрой термоподготовке гранул

При двухступенчатом режиме обжига с быстрой термоподготовкой 200°C и температурой обжига 800°C гранулы 1–5 не разрушаются (табл. 4). Следует отметить, что при данной температуре обжига, вспучивание еще не происходит, о чем свидетельствует наличие только очень мелких пор в обожженных гранулах 1–5 предполагаемого заполнителя.

Таким образом, в результате проведенных экспериментальных исследований установлено, что при обжиге гранул (образцы 1–5, табл. 1) при 800°C без предварительной термоподготовки происходит разрушение гранул (табл. 2); при температуре обжига

800°C образцы гранул 2, 3, высушенные при 105°C до постоянной массы, не разрушаются, а образцы 4 и 5 — разрушаются (табл. 3); при обжиге гранул 1–5 при 800°C после быстрой термоподготовки при 200°C полученные заполнители не разрушаются.

При разработке способа обезвреживания нефтешламов и нефтегрунтов термическим методом с получением гранулированного заполнителя учтены рекомендации по ресурсо- и энергосберегающему производству [2]. Экспериментальным путем доказана возможность получения гранулированного заполнителя по двухступенчатому режиму обжига. В производственных условиях необходимо создание технологического цикла, включающего основные стадии, представленные на рисунке. Важным аспектом для энергосбережения является обеспечение обжига сырьевых гранул после соответствующей термоподготовки.

Полученный гранулированный заполнитель рекомендуется для приготовления бетонных смесей мелкозернистого (БСМ) бетона по ГОСТ 7473 [6], легких бетонов по ГОСТ 25820 [7] и силикатных бетонов по ГОСТ 25214 [8], а также теплоизоляционных и звукоизоляционных засыпок.

Таблица 4. Лабораторные испытания сырьевых смесей для получения гранулированного заполнителя с быстрой термopодготовкой при $t = 200^{\circ}\text{C}$

Образец сырьевых гранул	Гранулы перед термopодготовкой		Показатели гранулированного заполнителя			Описание обожженных гранул
	объем, см^3	влажность, %	объем, см^3	объемная масса, $\text{г}/\text{см}^3$	коэф. вспучивания	
1	2,02	19	2,17	1,30	1,07	Гранулы светло-красные с трещиноватой поверхностью, в изломе светло-красные с белыми включениями и мелкими порами
2	1,98	4,2	2,14	1,22	1,08	Гранулы светло-красные с белыми включениями, в изломе светло-красные с мелкими порами
3	2,07	3,0	2,32	1,1	1,12	
4	2,12	2,9	2,41	1,02	1,14	
5	2,0	3,1	2,3	0,98	1,15	

3. Экспериментальная часть

Подготовка нефтезагрязненного грунта. Предварительная подготовка нефтезагрязненного грунта перед обжигом включает последовательное вылеживание и подсушку нефтегрунта; сортировку и удаление каменистых включений; измельчение нефтегрунта до степени дисперсности 1 мм.

Сырьевую смесь из нефтезагрязненного грунта без добавления нефтешлама готовят по аналогии с ТУ 21-0284739-12-90. Навеску нефтегрунта определенной массы перемешивают и затворяют водой до формовочной влажности 18–20 %. Подготовленную массу выдерживают в течение 24 ч в эксикаторе, после чего из нее формируют сырьевые гранулы цилиндрической формы. Отформованные гранулы подсушивают при комнатной температуре ($22 \pm 5^{\circ}\text{C}$) в течение 5–6 ч, а затем высушивают до постоянной массы в сушильном шкафу при температуре 105°C .

Сырьевую смесь из нефтезагрязненного грунта с добавлением нефтешлама готовят аналогично. Нефтезагрязненный грунт в количестве от 89 до 97% тщательно перемешивают с нефтешламом в количестве от 3 до 11% сначала в сухом виде, а затем добавляют воду небольшими порциями в два-три приема и вновь перемешивают до получения массы с формовочной влажностью 18–20%. Приготовленную массу оставляют на суточное вылеживание, а затем проводят формование гранул и дальнейшую подготовку, описанную выше. Состав сырьевых смесей 1–5 приведен в табл. 1.

Обжиг гранул осуществляют без термopодготовки и по двухступенчатому режи-

му: быстрый нагрев от температуры предварительной термopодготовки до температуры обжига в муфельной печи. При *быстрой термopодготовке* высушенные до постоянной массы гранулы выдерживают в печи в течение 20 мин. при температуре 200°C и затем обжигают в течение 7 мин. при температуре 800°C .

Для полученных сырьевых смесей 1–5 без добавок и с добавками нефтешламов (3–11%) определяют коэффициент вспучивания и насыпную плотность гранулированного заполнителя (табл. 3, 4) согласно ТУ 21-0284739-12 на соответствие ГОСТ 9757 [4].

Заключение

В результате проведенных исследований установлено, что введение стадий предварительной подготовки нефтегрунта, формования гранул и термopодготовки позволяет получать гранулированный заполнитель. Выявлен оптимальный двухступенчатый режим обжига, включающий быструю термopодготовку при 200°C в течение 20 мин. и обжиг при 800°C в течение 7 мин. Установлено, что при обжиге сырья с низкой влажностью после сушки значительно снижены энергозатраты.

Полученные результаты могут быть рекомендованы для разработки технологии термического обезвреживания нефтегрунта и нефтяного шлама в производственных условиях в барабанных печах и получения гранулированного заполнителя для применения в строительной индустрии.



Основные стадии получения гранулированного заполнителя из нефтесодержащего грунта

Литература

1. Максимович В.Г. Обезвреживание нефтешламов и очистка нефтевод нефтяных месторождений Краснодарского края. Дисс. ... канд. техн. наук. Краснодар, 2013. 24 с.
2. Лагутенко М.А., Литвинова Т.А., Косулina Т.П. Направления совершенствования технологии термического обезвреживания нефтесодержащих отходов // Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета (Научный журнал КубГАУ). 2013. №93(09). Режим доступа: <http://ej.kubagro.ru/2013/09/pdf/113.pdf>.
3. Чумаков Л.Д. Технология заполнителей бетона: учебное пособие. М.: изд-во АСВ, 2011. 264 с.
4. ГОСТ 9757-90 Гравий, щебень и песок искусственные пористые. Технические условия (с изм. №1).
5. Литвинова Т.А. Экологические аспекты обезвреживания и утилизации углеводородсодержащих отходов нефтегазового комплекса. Дис. ... канд. техн. наук. Краснодар, 2011. 24 с.
6. ГОСТ 7473-94 Смеси бетонные. Технические условия.
7. ГОСТ 25820-2000 Бетоны легкие. Технические условия.
8. ГОСТ 25214-82 Бетон силикатный плотный. Технические условия.

References

1. Maksimovich V.G. *Obvezrezhivanie nefteshlamov i ochistka neftevod nefljanyh mestorozhdenij Krasnodarskogo kraja. Diss. kand. tehn. nauk* [Neutralization and purification of oil sludge water oil fields of the Krasnodar Territory. Cand. dissertation]. Krasnodar, KubSU Publ., 2013, 24 p. (In Russian)
2. Lagutenko M.A., Litvinova T.A., Kosulina T.P. *Napravlenija sovershenstvovaniija tehnologij termicheskogo obevrezhivaniija neftesoderzhashih othodov* [The direction of improving the technology of thermal decontamination of oily waste]. *Politematicheskij setevoj jelektronnyj nauchnyj zhurnal Kubanskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta (Nauchnyj zhurnal KubGAU)* [Polythematic Network electronic scientific journal of the Kuban State Agrarian University (Science Journal KubGAU)], 2013, no. 23(09). Available at: <http://ej.kubagro.ru/2013/09/pdf/113.pdf>.

- (In Russian)
3. Chumakov L.D. *Tehnologija zapolnitelej betona* [Technology of aggregate concrete]. Moscow Publ., ASV, 2011, 264 p. (In Russian)
 4. *GOST 9757-90. Gravij, shheben' i pesok iskusstvennye poristyje. Tehnicheskie uslovija (s izm. no. 1)* [GOST 9757-90. Gravel, crushed stone and sand artificial porous. Technical conditions (with amendments. #1)]. (In Russian)
 5. Litvinova T.A. *Jekologicheskie aspekty obez-vrezhivanija i utilizacii uglevodorodsoderzhashhij othodov neftegazovogo kompleksa. Dis. kand. tehn. nauk* [Environmental aspects of disposal and recycling of waste hydrocarbon oil and gas industry. Cand. dissertation]. Krasnodar, KubSU Publ., 2011, 24 p. (In Russian)
 6. *GOST 7473-94. Smesi betonnye. Tehnicheskie uslovija* [GOST 7473-94. Concrete mixtures. Technical conditions]. (In Russian)
 7. *GOST 25820-2000. Betony legkie. Tehnicheskie uslovija* [GOST 25820-2000. Light concretes. Technical conditions]. (In Russian)
 8. *GOST 25214-82. Beton silikatnyj plotnyj. Tehnicheskie uslovija* [GOST 25214-82. Concrete thick silicate. Technical conditions]. (In Russian)

Статья поступила 2 февраля 2014 г.

© Лагутенко М.А., Литвинова Т.А., Косулина Т.П., 2014