

УДК 504.064.45

РЕШЕНИЕ ПРОБЛЕМЫ УТИЛИЗАЦИИ НЕФТЕСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ С ВОВЛЕЧЕНИЕМ ИХ В РЕСУРСОБОРОТ

Литвинова Т. А., Цокур О. С., Зубенко Ю. Ю., Косулина Т. П.

ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный технологический университет», Краснодар, Россия (350072, Краснодар, ул. Московская, 2), e-mail: soleado_STA@mail.ru

Рассмотрена проблема утилизации нефтесодержащих отходов, выявлены источники их образования, проанализированы объемы ежегодно образующихся и накопленных отходов, проведена экологическая оценка воздействия отходов на окружающую среду. Предложено комплексное решение данной проблемы путем разработки технологии обезвреживания отходов 3 класса опасности методом реагентного капсулирования и утилизации в качестве вторичных материальных ресурсов. Для обеспечения экологической безопасности в качестве кремнеземсодержащего компонента обезвреживающей композиции использован отработанный сорбент процесса очистки нефтесодержащих сточных вод ОДМ-2Ф, состоящий на 80–85 % из оксида кремния. Роль кремнеземсодержащего компонента при обезвреживании заключается в образовании с оксидом и гидроксидом кальция нерастворимых в воде силикатов кальция, снижающих эмиссию загрязняющих веществ из продукта обезвреживания. Для выявления загрязнения окружающей среды отходами и продуктами его утилизации разработана методика по определению концентрации загрязняющих веществ в водной среде методом количественной тонкослойной хроматографии с применением денситометра Сорбфил. Совместное обезвреживание нефтяных шламов и отработанного сорбента ОДМ-2Ф обеспечит возвращение ценных составляющих отходов нефтегазовой отрасли в ресурсооборот при получении экологически безопасных новых продуктов – органо-минеральных добавок, пригодных для использования в качестве вторичных материальных ресурсов в строительстве.

Ключевые слова: нефтесодержащие отходы, утилизация, обезвреживание, реагентное капсулирование, кремнеземсодержащая добавка, продукт утилизации, экологическая безопасность, вторичные материальные ресурсы, ресурсооборот.

SOLUTION OF THE PROBLEM OF OIL-CONTAINING WASTE UTILIZATION WITH THEIR INVOLVEMENT IN RESOURCE CYCLE

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

Kuban State Technological University, Krasnodar, Russia (350072, Krasnodar, street Moskovskaya, 2), e-mail: soleado_STA@mail.ru

The problem of oil-containing waste utilization is considered, sources of their origin are revealed, amount of annually being generated and stored waste are analysed, and ecological assessment of impact waste on the environment is carried out. It is offered the complex solution of this problem by developing the technique of third class hazardous waste neutralization by reagent capsulation and utilization by using waste as secondary material resources. To ensure ecological safety it is used exhausted sorbent of oil-containing waste treatment ODM-2F as a silica component consisting 80-85 % silica oxide in neutralizing composition. Effect of silica component at neutralization process deals with transformation calcium oxide and calcium hydroxide with silica oxides into water-insoluble calcium silicates which reducing polluting substances emission from product of utilization. To identify environmental contamination by waste and products of its utilization it is developed the method for determination of pollutants concentration in water by quantitative thin-layer chromatography using a densitometer Sorbfil. Joint neutralization oil-slimes and exhausted sorbent ODM-2F will provide recycling valued components of oil-and-gas industry waste by receiving environmentally safe new products – organo-mineral additives suitable for use as secondary material resources in construction industry.

Key words: oil-containing waste, utilization, neutralization, reagent capsulation, silica-containing component, recycling product, ecological safety, secondary raw materials, resource cycle.

Введение

Россия является одной из ведущих нефтегазодобывающих стран мира по объему добычи и переработки углеводородного сырья. Актуальность решения проблемы утилизации

нефтесодержащих отходов обусловлена значительным количеством накопленных и ежегодно образующихся отходов, их негативным воздействием на окружающую среду. Известно [1], что в 2010 году при добыче топливно-энергетических ископаемых образовалось 2204,3 млн тонн нефтешламов, в том числе в Краснодарском крае – до 11600 тонн.

В стране и в крае, в частности, не предусмотрены устойчивые системы утилизации побочных продуктов переработки нефти, что угрожает здоровью человека, благоприятному состоянию окружающей природной среды и сохранению биологического разнообразия и определяет изучаемую нами проблему особенно острой и актуальной.

Целью работы является разработка способа утилизации отходов нефтегазовой отрасли путем создания ресурсосберегающей технологии их обезвреживания с получением экологически безопасных продуктов для минимизации негативного воздействия на окружающую среду.

Материалы и методы исследований

В качестве объектов исследования рассмотрены два вида нефтесодержащих отходов предприятий нефтегазового комплекса: нефтешламы, образующиеся в процессах хранения, переработки, транспортировки нефти и газа, а также отработанный сорбент ОДМ-2Ф после очистки нефтесодержащих сточных вод. Исследование основано на обезвреживании смеси отходов «химическим способом» в процессе гашения оксида кальция с образованием порошкообразного продукта обезвреживания.

Для выявления загрязнения окружающей среды отходами и продуктами его утилизации разработана методика по определению концентрации загрязняющих веществ в водной среде методом количественной тонкослойной хроматографии с применением денситометра Сорбфил.

Результаты исследования и их обсуждение

Проблема переработки отходов считается одной из самых крупных экологических проблем. Изучая опыт обращения с отходами в России и за рубежом, можно сделать вывод, что совершенствование нормативной базы, увеличение доли переработки и повторного использования отходов и применение современных технологий обеспечит устойчивое экологическое развитие во всех регионах страны.

Анализ общих тенденций переработки и утилизации отходов производства и потребления показал эффективность их использования в качестве вторичных материальных ресурсов [8]. На рис. 1 представлена схема вовлечения в ресурсооборот отходов нефтегазовой отрасли за счет внедрения безотходных технологий. Такой подход позволяет не только расширить сырьевую базу, но и способствует минимизации негативного воздействия отходов и защите окружающей среды.

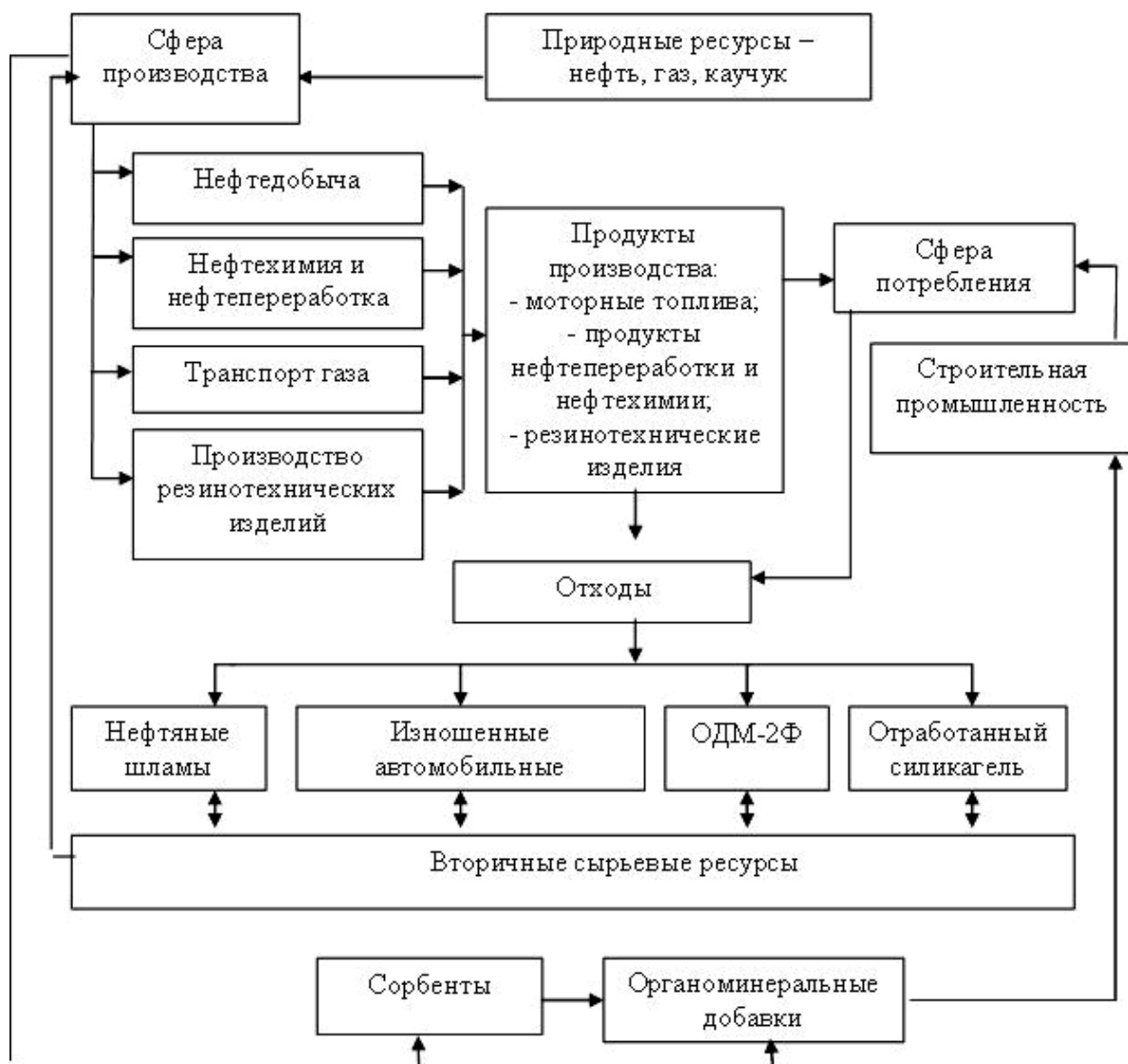


Рис. 1. Схема ресурсосбережения за счет внедрения безотходных технологий

Одним из наиболее перспективных методов обезвреживания нефтешламов (НШ) является реагентное капсулирование, которое заключается в смешении негашеной извести и сорбента с НШ. В результате взаимодействия компоненты отхода вовлекаются в гидрофобную капсулу.

Ранее нами проведены исследования реагентного обезвреживания НШ с применением различных сорбентов: углеродного сорбента [4], оработанного силикагеля [9] (пат. РФ № 2395466), термически обработанной рисовой лузги [5].

Введение оработанного силикагеля [6] или термически обработанной рисовой лузги [2, 3] в качестве кремнеземсодержащего сорбента в большей степени позволило снизить растворимость капсул продукта утилизации за счет образования малорастворимых силикатов и карбонатов кальция при взаимодействии оксидов кремния, углекислого газа атмосферного воздуха с оксидом кальция, соответственно.

В продолжение проводимых нами исследований с целью расширения номенклатуры сорбентов для реагентного способа утилизации нефтесодержащих отходов разработан новый способ, позволяющий утилизировать одновременно два вида отхода 3 класса опасности нефтегазовой отрасли: нефтешламы и отработанный сорбент ОДМ-2Ф после очистки сточных вод адсорбцией для оборотного водоснабжения на нефтеперерабатывающем заводе.

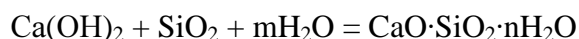
В качестве нефтесодержащих отходов изучен нефтешлам, образовавшийся на очистных сооружениях нефтеперерабатывающего завода с содержанием воды 47,72, механических примесей 9,29 и углеводов 42,99 %, масс. При углубленном изучении углеводородной части нефтешламов: асфальтенов, масел и смол, методами хромато-масс-спектрометрии, ИК-спектроскопии, установлено, что масляная фракция включает преимущественно высокомолекулярные предельные углеводороды разветвленного строения и циклоалканы, а смолистые вещества – полициклические ароматические углеводороды, в том числе производные нафталинов, антраценов, фенантронов, дифенилов, флуоренов. При расчетном методе определения экологической опасности с учетом полученных веществ, класс опасности увеличивается до 2.

Сорбент ОДМ-2Ф – гранулированный фильтрующий материал терракотового цвета, изготовленный из природного сырья – диатомита, состоящего из останков диатомовых водорослей и простейших организмов с содержанием основных компонентов: SiO_2 до 84 %; Fe_2O_3 не более 3.2 %; Al_2O_3 , MgO , CaO – 8 %, насыпной плотностью 0,68–0,72 г/см³, имеет широкий спектр применения, в том числе для тонкой очистки воды от нефтепродуктов [10].

Отработанный сорбент ОДМ-2Ф после его эксплуатации имеет гранулометрический состав с диаметром 0,5 – 2,0 мм, насыпную плотность 0,70 г/см³, водопоглощение 40 % и содержание органической части 5,82 %, масс.

Для выявления опасности отходов определена эмиссия загрязняющих веществ (ЗВ) в водную среду методом количественной тонкослойной хроматографии с использованием денситометра Sorbfil. Средняя концентрация нефтепродуктов (ЗВ) в воде, мигрирующих из НШ и ОДМ-2Ф, составила 2,1 и 1,97 мг/л, что соответствует 42 и 40 ПДКр.х. С повышением температуры до 40 °С вымываемость ЗВ из отходов возрастает в 2–3 раза, что может увеличивать загрязнение окружающей среды нефтешламами в весенне-летний период. Полученные результаты свидетельствуют об определенной опасности отработанного сорбента для окружающей среды при хранении. Следовательно, ОДМ-2Ф должен обезвреживаться с последующим использованием в качестве ВМР, что согласуется с приоритетным направлением по обращению с отходами. Известно, что действие диатомитов, лежащих в основе сорбента ОДМ-2Ф, основано на способности содержащегося в них аморфного кремнезема связывать известь в низкоосновные гидросиликаты кальция.

Учитывая этот факт, нами определено применение отработанного сорбента ОДМ-2Ф в обезвреживающей композиции (ОК) для утилизации нефтешламов (НШ). Привлекает способность поглощать содержащиеся в нефтешламе тяжелые металлы и углеводороды. Первоначально изучено образование силикатов кальция при выдержке извести и отработанного сорбента ОДМ-2Ф в эквимолекулярном соотношении гидроксида кальция и оксида кремния в водной среде по уравнению:



Снижение объема кислоты 0,1 N HCl, пошедшего на титрование раствора Ca(OH)₂ в воде, свидетельствовало о его расходе и образовании силикатов кальция. Тем самым подтверждена возможность использования отработанного сорбента ОДМ-2Ф в качестве кремнеземсодержащей добавки при обезвреживании НШ в процессе гашения извести.

Определено оптимальное соотношение НШ: ОК и состав обезвреживающей композиции для достижения экологической безопасности продукта утилизации: НШ: ОК 1:1,1, количество ОДМ-2Ф в составе ОК 27 % масс. (табл. 1). По внешнему виду продукты обезвреживания представляют собой мелкодисперсный порошок серо-коричневого цвета со слабым запахом и насыпной плотностью 0,600-0,700 г/см³.

Таблица 1

Экологическая характеристика отходов и продуктов обезвреживания
Состав обезвреживающей композиции

№ п/п	Объект исследования	Соотношение НШ: ОК	Состав обезвреживающей композиции, % масс.		Концентрация нефтепродуктов С _{нп} , мг/л, в водной вытяжке
			CaO	ОДМ-2Ф	
1	нефтешлам	-	-	-	2,09±0,2
2	отработанный сорбент ОДМ-2Ф	-	-	-	1,97±0,2
3	продукт обезвреживания №1	1:1	80	20	1,69±0,0 2
4	продукт обезвреживания №2	1:1	73	27	1,52±0,0 1
5	продукт обезвреживания №3	1:1,1	73	27	1,41±0,0 1
6	продукт обезвреживания №4	1:1,2	67	33	1,59±0,0 2
7	продукт обезвреживания №5	1:1,4	57	43	1,94±0,0 2

Эмиссия ЗВ в воду продукта утилизации составила в среднем 1,41 мг/л. Сравнивая общую вымываемость загрязняющих веществ из нефтешлама и отработанного сорбента ОДМ-2Ф, установлено снижение концентрации в водной среде в 1,5–3 раза. Следовательно, уровень

негативного воздействия отходов на окружающую среду снижен и достигнуто одновременное обезвреживание двух видов отходов нефтегазового комплекса: нефтешлама и отработанного сорбента ОДМ-2Ф (табл. 1).

Исходя из состава, полученный продукт обезвреживания можно использовать в качестве комплексной органоминеральной добавки при производстве керамзита, асфальтобетонных смесей для улучшения технических характеристик получаемых продуктов [7]. Отработанный сорбент ОДМ-2Ф может применяться в производстве керамических кирпичей. Тем самым разработка способа утилизации нефтесодержащих отходов нефтегазовой отрасли решает не только экологические проблемы, но и возвращает отходы в ресурсооборот, что обеспечит устойчивое развитие нашей страны для настоящего и будущего поколений.

Выводы

1. В результате разработки способа обезвреживания нефтяных шламов и отработанного сорбента получен экологически безопасный продукт, не наносящий ущерб окружающей среде.
2. Совместное обезвреживание отработанного сорбента ОДМ-2Ф и нефтяных шламов обеспечит возвращение ценных составляющих отходов нефтегазовой отрасли в ресурсооборот при получении экологически безопасных новых продуктов для использования в строительстве.
3. Возникла предпосылка для разработки оптимальной схемы утилизации нефтесодержащих отходов с использованием отработанного сорбента ОДМ-2Ф на базе аналитических исследований с учетом новейших технологий.
4. Результаты работы являются инновационными и могут найти практическое применение для новых технологий на предприятиях нефтегазового комплекса при переработке отходов как на месте их образования, так и на предприятиях строительной отрасли, где отходы будут использоваться в качестве вторичных материальных ресурсов.

Список литературы

1. Доклад «О состоянии природопользования и об охране окружающей среды Краснодарского края в 2010 году». – Краснодар, 2011. – 344 с.
2. 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.
3. Косулина Т. П., Кононенко Е. А. Повышение экологической безопасности продукта утилизации нефтяных шламов // Политематический сетевой электронный научный журнал

Кубанского государственного аграрного университета (Научный журнал КубГАУ) [Электронный ресурс]. – Краснодар: КубГАУ, 2012. № 04 (78). – Режим доступа: <http://ej.kubagro.ru/2012/04/pdf/64.pdf>.

4. Косулина Т. П., Кононенко Е. А., Гамарский Д. М., Чернушина А. А. Способ утилизации нефтесодержащих отходов // Патент России №2354670. 2009. Бюл. №13.
5. Косулина Т. П., Кононенко Е. А. Способ утилизации нефтесодержащих отходов // Патент России №2359982. 2009. Бюл. 18.
6. Литвинова Т. А., Винникова Т. В., Косулина Т. П. Реагентный способ обезвреживания нефтешламов // Экология и промышленность России. – 2009. – № 10. – С. 40-43.
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. Минигазимов Н. С. Техника и технология утилизации нефтяных отходов / Н. С. Минигазимов, В. А. Расветалов, И. Н. Минигазимов, А. Тарраф. – Уфа: АН РБ Гилем, 2010. – 316 с.
9. Солнцева (Литвинова) Т. А., Косулина Т. П. Способ обезвреживания нефтесодержащего шлама // Патент России № 2395466. 2010. Бюл. №21.
10. ТУ 2164-003-50303912-03. Опоки дробленые модифицированные (ОДМ-2Ф).

Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение 14.В37.21.1539 «Мониторинг объектов размещения отходов нефтегазовой отрасли, их ликвидация разработкой эффективных способов утилизации для снижения загрязнения окружающей среды».

Рецензенты:

Буков Николай Николаевич, д-р хим. наук, профессор, зав. кафедрой общей, неорганической химии и информационно-вычислительных технологий в химии ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный университет», г. Краснодар.

Ярмак Леонид Петрович, д-р геогр. наук, профессор, директор НИИ прикладной и экспериментальной экологии ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный аграрный университет», г. Краснодар.