

УДК [622.276+665.6]:628.4.038:502.521

АНАЛИЗ СПОСОБОВ УТИЛИЗАЦИИ НЕФТЕСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ И РАЗРАБОТКА НОВОГО КОМПЛЕКСНОГО СПОСОБА УТИЛИЗАЦИИ НЕФТЕШЛАМОВ РЕЗЕРВУАРНОГО ТИПА

¹Тимошин А.Ф., ¹Николаев А.П., ¹Нитяговский А.М., ²Ложкина Д.А.¹Инженер-эксперт, ООО Научно-технический центр «Экспертиза», Пенза,
e-mail: aleks21618@yandex.ru;²Пензенский государственный технологический университет, Пенза

Приводится подробный анализ существующих методов, способов и технологий утилизации нефтесодержащих отходов нефтеперерабатывающих и нефтехимических производств. На основании анализа большинства известных способов и технологий утилизации нефтешламов авторами разработана технология комплексного использования различных методов обработки нефтешламов резервуарного типа, при которой углеводороды, вода и механические примеси перерабатываются и возвращаются в технологический рецикл по принципам безотходной технологии. Поскольку нефтешламы (в том числе резервуарного типа) содержат в своем составе активную органическую часть (нефтепродукты), способную модифицировать большую часть известных вяжущих, минеральную часть, которая может выступать эффективным наполнителем для получения композиционных материалов с требуемыми свойствами, становится возможным использовать нефтешламы резервуарного типа в качестве компонента для изготовления различных композиционных материалов и аппретированных наполнителей.

Ключевые слова: нефтешламы, утилизация, экология, нефтесодержащие отходы, композиционные материалы, промышленная безопасность

ANALYSIS METHOD OF DISPOSAL OF OILY WASTE AND DEVELOPING A NEW INTEGRATED PROCESS FOR SLUDGE DISPOSAL TANK-TYPE

¹Timoshin A.F., ¹Nikolaev A.P., ¹Nityagovsky A.M., ²Lozhkina D.A.¹Engineer-expert, Ltd. Scientific-Technical Center «Expertise», Penza, e-mail: aleks21618@yandex.ru;²Penza State Technological University, Penza

A detailed analysis of the existing methods, techniques and technologies of waste oil waste oil refineries and petrochemical plants. Based on the analysis of the majority of the known processes and sludge disposal technology developed by the authors of the integrated use of technology of the various methods of processing sludge reservoir type, in which the hydrocarbons, water and mechanical impurities are processed and recycled back into the process on the principles of non-waste technology. Since oil sludge (including tank-type) contain in their composition the active organic part (oil) able to modify most of the known binders, mineral part which may act as an effective expipient for producing composite materials with the required properties, it becomes possible to use the oil sludge tank type as a component for the manufacture of various composite materials and a coated fillers.

Keywords: oil sludge, recycling, ecology, oily waste, composite materials, industrial safety

Одним из распространенных видов отходов нефтеперерабатывающей промышленности, к которым приводят твердые примеси, присутствующие в перерабатываемых и вспомогательных материалах, являются нефтяные шламы. Ежегодно в России образуется более 3 миллионов тонн нефтешламов, из них более 1 миллиона тонн нефтешламов и нефтезагрязненных грунтов – в нефтедобывающих компаниях; 0,7 миллионов тонн – на нефтеперерабатывающих предприятиях; 0,8 миллионов тонн – нефтяных терминалах, при транспортировании нефтепродуктов [1]. На одну тонну перерабатываемой нефти приходится 7 кг нефтешламов, что приводит к большому скоплению последних в земляных амбарах нефтеперерабатывающих предприятий. Шламы представляют собой тяжелые нефтяные остатки, содержащие в среднем 10-56% нефтепродуктов,

30-85% воды, 1,3-46% твердых примесей. При хранении в амбарах такие отходы расслаиваются с образованием верхнего слоя, состоящего из водной эмульсии нефтепродуктов, среднего слоя, включающего загрязненную нефтепродуктами воду, и нижнего слоя, большая часть которого приходится на влажную твердую фазу, пропитанную нефтепродуктами. Нефтяные шламы можно использовать по нескольким направлениям: возврат в производство (при обезвоживании и сушки) с целью последующей переработки в целевые продукты [2–6]; использование их в качестве топлива, однако это связано с большими материальными затратами. К нефтяным шламам можно добавлять негашеную известь (5-50%) и после сушки в естественных условиях использовать в качестве наполнителя при изготовлении строительных материалов [7–9].

Одним из основных способов утилизации нефтяных шламов является сжигание в печах различной конструкции (камерных, кипящего слоя, барабанных и др.). Печи кипящего слоя широко используют для отходов, содержащих не более 20 % твердых примесей. При содержании в исходном шламе 67-83 % воды, 8-12 % нефтепродуктов, 6-15 % минеральных веществ, образуется зола, содержащая: 23,51 % SiO_2 , 0,2 % CuO , 0,59 % ZnO , 1,22 % Al_2O_3 , 44,8 % Fe_2O_3 , 16,75 % CaO , 1,73 % MgO , 1,2 % Na_2O , 4,66 % P_2O_5 , 0,25 % H_2O . Зола от сжигания шлама транспортируют в отвал.

При сжигании шламов, содержащих до 70 % твердых примесей, распространение получили вращающиеся печи барабанного типа. Нефтяной шлам закачивают в емкости и сжигают воздухом. Из емкостей компримированный шлам подают в разогретую, вращающуюся футерованную печь. В передней части печи происходит испарение из шлама воды и газификация содержащихся в нем нефтепродуктов. В средней части печи происходит сжигание горючих компонентов шлама. Зола, образующаяся в процессе сжигания, поступает в камеру дожигания, где и происходит окончательное сжигание горючих твердых частиц и газов, выходящих из барабанной печи. Производительность установки составляет 1,3-3,0 т/ч нефтяных шламов, что в 2-4 раза превышает производительность установки с печью кипящего слоя.

На предприятиях используются различные печи для сжигания шлама: камерные печи с металлическим форсунками, печи с кипящим слоем, печи с барботажным горелочным устройством, барабанные и др. В связи с отсутствием процесса предварительного подогрева воздуха нарушался процесс горения, и не обеспечивалась их устойчивая работа, поэтому печи с кипящим слоем не нашли широкого применения. Установки с камерными печами, оборудованными ротационными форсунками, печи с барботажными горелочным устройством, наоборот, получили достаточно широкое распространение [7-9].

Нефешламы, образующиеся при добыче, транспортировке и переработки нефти в зависимости от условий их образования могут быть разделены на 3 основные группы: *грунтовые, придонные и резервуарного типа*. Нефешламы грунтового типа образуются при разливах нефтепродуктов на почву, например, при авариях; придонного типа – при оседании нефтеразливов на дне водоемов; резервуарного типа – при перевозке и хранении нефтепродуктов в емкостях различного типа. Структура

нефешламов представляет собой физико-химическую систему, включающую в себя нефтепродукты, воду и минеральные добавки (глина, песок, окислы металлов и т.д.). Одной из причин образования резервуарных нефешламов является взаимодействие нефтепродуктов с влагой, кислородом, механическими примесями и материалом стенок резервуара. Результатом таких взаимодействий является частичное окисление исходных нефтепродуктов с образованием смолоподобных соединений и коррозия стенок резервуара. Попадание в резервуары с нефтепродуктами влаги и механических загрязнений способствует образованию водно-масляных эмульсий и минеральных дисперсий. Все нефешламы различаются по своим физико-химическим характеристикам, что обусловлено разным составом исходного сырья, условиями окружающей природной среды. В результате различных проводимых исследований нефешламы резервуарного типа имеют широкий диапазон соотношений нефтепродукт, вода, механические примеси, углеводороды составляют от 5 до 90 %, вода от 1 до 70 %, твердые примеси от 0,8 до 65 % [1, 7, 9].

При хранении, резервуарные нефешламы разделяются на 3 слоя: верхний, средний, нижний. Верхний слой представляет собой 70-80 % масел, 6-25 % асфальтенов, 7-20 % смол, 1-4 % парафинов, и вода не более 5-8 %. Нередко органическая часть верхнего слоя нефешлама по составу и свойствам близка к хранящемуся в резервуарах исходному нефтепродукту. Средний слой содержит 70-80 % воды и 1,5-15 % механических примесей, и представляет собой эмульсию типа «масло в воде». Нижний слой представляет собой твердую фазу, включающую до 45 % органики, 52-88 % твердых механических примесей, включая окислы железа, и воды не более 25 % [1].

На предприятиях нефтеперерабатывающей промышленности ежегодно скапливается огромное количество отходов, третью часть из которых составляют нефешламы. Чаще всего нефешламы складывают на специальных полигонах, а иногда и захоранивают в несанкционированных местах, способствуя загрязнению окружающей природной среды.

При длительном хранении резервуарные нефешламы со временем разлагаются на несколько слоев: 1 – нефтемазутный слой; 2 – водный слой; 3 – свежешламовый черный слой; 4 – эмульсионно-шламовый слой; 5 – суспензионно-шламовый слой; 6 – битумно-шламовый слой. Представленная характеристика слоев является условной и содержит в себе: 1 слой – мазут,

2 слой – вода, в объеме которой происходит оседание суспензионно-углеводородных агрегатов и всплытие эмульсионных и капельных углеводородов; 3 слой – углеводороды и твердые механические примеси; 4 слой – также углеводороды в суспензионно-эмульсионном агрегатном состоянии; 5 слой – углеводороды в адсорбированном состоянии и механические примеси; 6 слой – спрессованная смесь тяжелых углеводородов и механических примесей. Нефтемаслосный слой, состоящий практически из нефтепродуктов, возвращается в производство, водный слой осветляется отстаиванием.

Согласно методике расчета объема образования отходов МРО-7-99 [10], расчет нефтешлама, образующегося от зачистки резервуаров хранения топлива с учетом удельных нормативов образования производится по формуле:

$$M = V \times k \times 10^{-3}$$

где V – годовой объем топлива, хранившегося в резервуаре, т/год; k – удельный норматив образования нефтешлама на 1 т хранившегося топлива, кг/т.

Например, для резервуаров с бензином $k = 0,04$ кг на 1 т бензина, для резервуаров с дизельным топливом $k = 0,9$ кг на 1 т дизельного топлива. По данным [10] удельный норматив образования нефтешлама для резервуара с мазутом составляет 0,25 кг на 1 т мазута.

В настоящее время известны различные технологии утилизации нефтешламов: в США разработана мобильная система обработки и очистки маслонефтяных отходов MTU 530. В результате центрифугирования нагретого нефтешлама установка разделяет его на разные фазы: нефть, вода, твердые вещества. Вода используется для дальнейшей биологической очистки, нефть – в технических целях, а обезвоженный осадок – при производстве строительных материалов. В Германии предложена технология разделения нефтешламов на фазы с последующим сжиганием шлама. Установка содержит устройство для забора нефтешлама, вибросито для отделения твердых частиц, трехфазную центрифугу, сепаратор для доочистки фугата с центрифуги и печь. Данный метод нельзя использовать при наличии фосфора, серы или иных токсичных веществ в отходах, поскольку при сжигании образуются опасные продукты реакции.

Рассмотренные технологии по утилизации не позволяют перерабатывать большие объемы нефтешламов. Комплексная установка, разработанная Alfa Laval Oil Field Ltd, позволяет перерабатывать все виды

нефтешламов в ценные товарные продукты. Технология основана на фильтрации нефтешлама с целью удаления крупных и мелких частиц и сепарацию в двухфазной центрифуге. Установка включает в себя: шламозаборное устройство, теплообменники, сырьевые резервуары, сепаратор. При эксплуатации установки и снабжении её нефтешламом с номинальной характеристикой обеспечивается получение следующих продуктов переработки: нефтяная фаза с содержанием воды не более 1%, механическими примесями не более 0,05%, очищенная вода, шлам. Изменение параметров номинального сырья будет отражаться на эффективности разделения сепарирующей установки и может привести к снижению её производительности.

Проблема утилизации нефтяных шламов является актуальной задачей как с точки зрения охраны окружающей природной среды, так и использования нефтесодержащих отходов в качестве вторичных материальных ресурсов для получения полезных композиционных материалов.

Переработка нефтешламов с предварительным механическим разделением фаз экономически обоснована при высоком содержании в них органики, используемой в качестве одного из компонентов сырья для коксования или добавок в котельные топлива. Кроме того известны способы использования таких нефтешламов без предварительного разделения фаз в смесях с торфом, угольной пылью, опилками, иными горючими веществами и отходами в качестве брикетированного котельного топлива, строительных материалов [2, 3, 4, 5, 7].

В работе [7] с учетом различных исследований в области утилизации нефтешламов предложена схема создания опытно-промышленной линии переработки нефтешламов и изготовления на ней строительных материалов и топливных элементов. Такая линия в общем виде включает в себя следующие технологические узлы: узел сборки и перемешивания отходов нефтешламов; узел выпаривания воды и легких фракций углеводородов; узел регенерации паров легкокипящих фракций нефти путем их конденсации; узел дозировки и смешения нефтешламов с шихтой выбранного типа, либо с горючими компонентами; узел приготовления шликера; узел предварительной естественной или технологической сушки смесей (приготовление сухих порошков); узел прессования шихты, либо узел разлива шликера по формам; узел сушки формовых изделий или топливных брикетов; обжиг высушенных строительных изделий (получение ог-

неупоров). В зависимости от конкретной задачи утилизации те или иные технологические узлы могут быть либо полностью исключены из технологического цикла, либо изменены.

Известны различные способы переработки нефтешламов: диспергирование, флотация, деэмульгирование, деструкция, стерилизация, экстракция и иные химические и механические способы.

Известен способ переработки нефтешламов, при котором нефтешлам обрабатывают деэмульгатором, нагревают до 40-50 °С и отстаивают с разделением его на нефтепродуктовую и водную фазы, водно-иловую и замазученные механические примеси. Нефтепродуктовую фазу используют как котельное топливо, водную фазу направляют на размыв донного осадка в шламонакопитель, водно-иловую суспензию используют в качестве питательной среды для выращивания микроорганизмов, а замазученные механические примеси после отмытки вводят в водно-иловую суспензию, в течение нескольких суток обезвреживают и выводят очищенные механические примеси. Недостатками такого способа являются длительность осуществления способа и наличие не утилизируемого остатка – механических примесей.

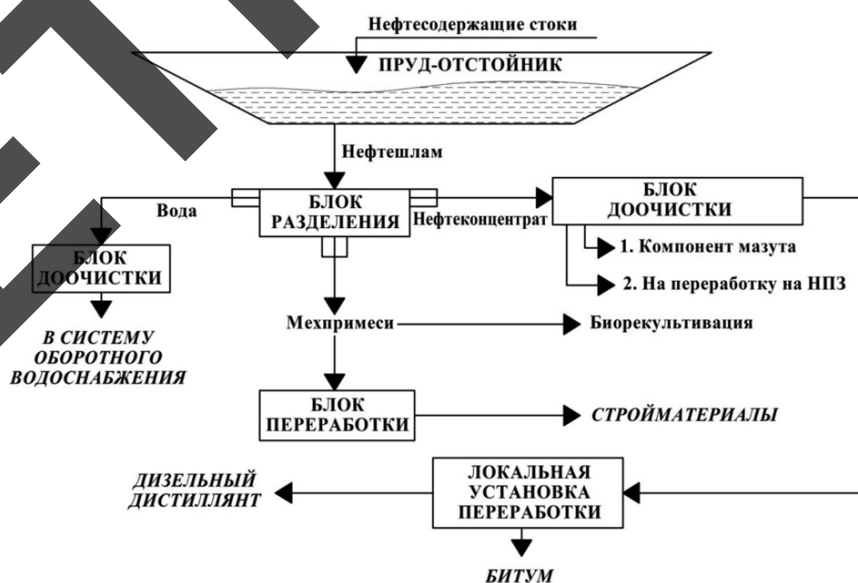
Так же применяется предварительное обезвреживание шлама с помощью механического измельчителя с последующей термической обработкой при температуре 300-400 °С во вращающемся трубчатом смесителе и дальнейшем смешивании с щебнем (гравием). Недостатком такого

способа являются большие энергозатраты на термическую обработку нефтешлама и щебня (гравия).

Известен способ переработки нефтяных шламов, при котором шламы сначала переводят в вязкотекучее состояние, затем нагревают при температуре 700 °С, выделяют соответствующие фракции, и используют при получении конструкционных материалов (пластмасс). Преимуществом данного метода является возможность получения модифицированных добавок для широкого ассортимента продукции. Недостатками является длительность процесса, значительные энергозатраты и наличие примесей в отходах.

Существует способ переработки нефтешламов (предварительно обработанных), включающий загрузку рабочего агента, содержащего окись кальция и введение жидкости с последующим получением гранулированного продукта. Преимуществом данного способа является возможность переработки шламов любого состава и срока хранения. Недостатком является длительность процесса и необходимость предварительной обработки нефтешламов.

В работах [2, 5, 7] рассмотрены способы утилизации нефтесодержащих отходов с целью получения экологически безопасных продуктов для использования в качестве вторичных материальных ресурсов. В работах [6, 9] описаны способы утилизации отходов нефтепереработки для получения разнообразных композиционных материалов (в т.ч. строительных) с полезными свойствами.



Технология переработки нефтешламов

На основании анализа большинства известных способов и технологий утилизации нефтешламов авторами разработана технология комплексного использования различных методов обработки нефтешламов резервуарного типа, при которой углеводороды, вода и механические примеси перерабатываются и возвращаются в технологический рецикл по принципам безотходной технологии. Технология переработки нефтешламов представлена на рисунке.

В зависимости от состава и физико-химических свойств нефтешламов резервуарного типа применяются различные технологические схемы для их утилизации. Так, нефтешламы жидко-вязкой консистенции подвергают разделению на нефтепродукт, воду и твердые механические примеси с целью дальнейшего использования полученных нефтепродуктов по установленной схеме (рисунок).

При выборе технологии принимается во внимание её финансовая доступность, а также целесообразность для потребителя. Для определенной отрасли промышленности необходимая технология может быть внедрена, учитывая как экономические, так и технические доступные условия. Важным аспектом при утилизации отходов в нефтехимических предприятиях является комплексная защита окружающей среды, т.е. при применении технологий обезвреживания отходов не должно происходить еще большего загрязнения.

Приоритетным направлением при обращении с отходами является их использование в качестве **вторичных материальных ресурсов**. Это позволяет не только снизить экологическую нагрузку на окружающую среду, но и обеспечить более рациональное использование природных ресурсов.

Основные принципы выбора предлагаемой технологии обезвреживания и утилизации отходов нефтехимических предприятий заключаются в следующем:

- определение состава, количества и свойств утилизируемых отходов, факторов, влияющих на их изменения;
- выбор технологии, наносящей минимальный экологический ущерб окружающей среде, имеющей низкие капитальные затраты, позволяющей получать прибыль;
- выбор области применения отходов в качестве вторичных материальных ресурсов зависит от состава отходов, эксплуатационных технологических и санитарно-гигиенических требований к сырью и изготавливаемой продукции.

Экологическая модернизация принципов утилизации отходов предполагает не

только взаимодействие традиционных способов управления отходами и мероприятий по сокращению их количества, вторичной переработки и утилизации, но и контроль, оценку экологической безопасности отходов и продуктов утилизации.

Поскольку нефтешламы (в том числе резервуарного типа) содержат в своем составе активную органическую часть (нефтепродукты), способную модифицировать большую часть известных вяжущих, минеральную часть, которая может выступать эффективным наполнителем для получения композиционных материалов с требуемыми свойствами, становится возможным использовать нефтешламы резервуарного типа в качестве компонента для изготовления различных композиционных материалов и аппретированных наполнителей.

Список литературы

1. Колобова Е.А., Ложкина Д.А. Отходы нефтеперерабатывающей промышленности и способы их обезвреживания / В сборнике: Экология и безопасность в техносфере: современные проблемы и пути решения Сборник трудов Всероссийской научно-практической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов. В 2 томах. – 2015. – С. 392–397.
2. Методологические принципы выбора оптимальных наполнителей композиционных материалов / Прошин А.П., Данилов А.М., Королев Е.В., Смирнов В.А., Бормотов А.Н. // Известия высших учебных заведений. Строительство. – 2004. – № 10. – С. 15–20.
3. Глетглицериновые строительные материалы для защиты от радиации / Королев Е.В., Бормотов А.Н., Иноземцев А.С., Иноземцев С.С. // Строительные материалы. – 2009. – № 12. – С. 69–71.
4. Сверхтяжелый бетон для защиты от радиации / Баженов Ю.М., Прошин А.П., Еремкин А.И., Королев Е.В., Бормотов А.Н. // Строительные материалы. – 2005. – № 8. – С. 6–9.
5. Утилизация нефтешламов для получения аппретированного наполнителя в композиционные материалы / Колобова Е.А. // XXI век: итоги прошлого и проблемы настоящего плюс. – 2014. – № 5 (21). – С. 153–159.
6. Методологические принципы математического моделирования и синтеза композиционных материалов из отходов нефтепереработки / Бормотов А.Н., Кузнецова М.В., Колобова Е.А. // Вестник Брянского государственного технического университета. – 2013. – № 2 (38). – С. 85–94.
7. Утилизация серы как отхода переработки нефти при изготовлении радиационно-защитных композиционных материалов / Бормотов А.Н., Колобова Е.А. // XXI век: итоги прошлого и проблемы настоящего плюс. – 2012. – № 2 (6). – С. 200–206.
8. Принцип Парето в управлении качеством материалов / Бормотов А.Н., Прошин А.П., Данилов А.М., Гарькина И.А. // Известия высших учебных заведений. Строительство. – 2002. – № 11. – С. 42–48.
9. Теоретические основы математического моделирования композитов из отходов нефтепереработки / Бормотов А.Н., Кузнецова М.В., Колобова Е.А. // XXI век: итоги прошлого и проблемы настоящего плюс. – 2013. – Т. 1. – № 9 (13). – С. 173–182.
10. Методика расчета образования отходов МРО 7-99. Нефтешлам, образующийся при зачистке резервуаров для хранения нефтепродуктов.