

Секция III
ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ
ХИМИЧЕСКИХ И НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ
ПРОИЗВОДСТВ И ПУТИ ИХ РЕШЕНИЯ

УДК 66.08

Дернович А.В., Войтов И.В., Вишневский К.В.
(БГТУ)

ПЕРЕРАБОТКА НЕФТЕШЛАМОВ.
КОМПЛЕКСНЫЙ ПОДХОД К ПРОБЛЕМЕ

Под понятием «нефтяной шлам» подразумеваются различные по составу, консистенции и виду твердые, жидкие и пастообразные отходы, которые содержат: нефть, или нефтепродукты, воду и механические примеси. Нефть и вода в шламах часто образуют стабильные эмульсии. В состав нефтешламов входят диспергированные и эмульгированные нефтяные фракции.

Проблема полной переработки нефтешламов, ликвидация шламо-накопителей, является одной из наиболее важных и одновременно трудно решаемых. Несмотря на огромное число отечественных и зарубежных разработок, данную проблему нельзя считать решенной. Причин этому несколько. Во-первых, многообразие нефтешламов по химическому составу и условиям образования требует проведения индивидуальных исследований для каждого конкретного случая, что не всегда возможно. Во-вторых, технология достаточно полной переработки и обезвреживания, как правило, диктует соблюдение особых условий, которые трудно выполнимы на практике. В-третьих, многие эффективные способы глубокой переработки сопряжены с большими экономическими и ресурсными затратами, использованием дефицитных реагентов с последующей их регенерацией, утилизацией или захоронением отходов; и для некоторых предприятий все это выполнить очень сложно. Поэтому поиск новых эффективных способов переработки нефтешламов является по-прежнему актуальным.

Масштаб проблемы, связанной с переработкой накопленных нефтешламов имеет региональный характер. Только в России, по официальным данным, накоплено более 100 млн. тонн нефтешлама. По данным экспертов, в три раза больше, до 300 млн. тонн. Причем,

ежегодно добавляется до 3 млн. тонн новых отходов. В Украине, лежит около 10 млн. тонн нефтешлама, в Республике Беларусь – 5–7млн. тонн (с учетом донных остатков).

Переполненные нефтешламами пруды, полигоны хранения и шламонакопители представляют серьезную проблему. Они загрязняют окружающую среду, занимают территории, которые могли бы быть использованы, а сейчас фактически умерли. Почву, загрязненную нефтешламами, нельзя использовать многим поколениям. Нефтешламы создают высокую токсичную нагрузку на природную среду переработки нефтешламов (Фото 1, 2).

Это еще и колоссальные потери для промышленности – фактически это недополученные углеводороды (УГВ), которые могли бы быть использованы и принести пользу экономике.

Под понятием "нефтяной шлам" подразумеваются различные по составу, консистенции и виду твердые, жидкие и пастообразные отходы, которые содержат: нефть, или нефтепродукты, воду и механические примеси. Нефть и вода в шламах часто образуют стабильные эмульсии. В состав нефтешламов входят диспергированные и эмульгированные нефтяные фракции. По расчетам и литературным данным [1], из нефтешламов, можно выделить до 10% товарного нефтепродукта. Этот ресурс может и должен быть использован.

Существующие методы утилизации и обезвреживания нефтешламов условно можно разделить на группы. В основе каждой из групп использован характерный для данной группы способ переработки или утилизации.

1 группа. Сжигание (в смеси с другими видами топлив).

2 группа. Биоремедиация (деструкция нефтяной фракции шлама с использованием биопрепаратов).

3 группа. Химическая обработка (смешивание с химическими препаратами). 4 группа. Сепарация с извлечением части нефти и нефтепродуктов.

Методы, отнесенные к группам 1,2,3 являются деструктивными, четвертая группа методов – регенеративные методы.

В большинстве исследований по данной проблеме рассматриваются методы утилизации и обезвреживания нефтешламов, которые условно можно разделить на группы. 1 группа. Сжигание. 2 группа. Биоремедиация. 3 группа. Химическая обработка. 4 группа. Сепарация с извлечением части нефти и нефтепродуктов.

Группы методов 1,2,3 являются деструктивными, четвертая группа, регенеративными, эта группа методов позволяет извлеченные из нефтешлама УГВ вернуть в производство.



Рисунок 1 – Фото 1 – Шламовый пруд; Фото 2 – Шламовый накопитель

Сжигание. Применение этого метода характерно, в основном, для утилизации жидких нефтесодержащих шламов. Нефтешламы при сжигании могут использоваться, в основном, в качестве подмешивающего компонента к основному топливу (подмешивание производится в определенных пропорциях). Фактически, утилизация этим методом позволяет избавиться от незначительного объема нефтешламов. Сжигание нефтешлама - это дорогой затратный процесс, нефтяные компоненты шлама, которые могли бы найти применение для получения полезных продуктов, пропадают.

Применение этого метода имеет достаточно много ограничений. Практика применения невелика. Реализовано в Коми республике ООО «Лукойл-Коми», ООО «Природа-Пермь» г. Кунгур Пермский край, ООО «Промконтракт» г. Оса. В научно-практических изданиях [1], имеется информация об пилотных установках по сжиганию пастообразных и жидких нефтешламов.

Метод биоремедиации нашел более широкое применение на практике и реализуется в двух технологических решениях:

- биоремедиация “in-situ” (очистка на месте);
- биоремедиация “on-site” (вывоз грунта).

Метод биоремедиации основан на использовании биопрепаратов различной структуры для утилизации нефти и нефтепродуктов, содержащихся в шламах.

Биопрепараты, применяемые для деструкции нефтепродуктов делятся на три группы, в зависимости от их биологической структуры, используемой в конкретном препарате:

- Бактериального происхождения
- Дрожжевого происхождения
- Смешанного типа.

В сегменте бактериальных препаратов широко применяются: «Деворойл» (РАН РФ), «Руден» (НИИ Генетики РФ), «ДЕКОНТАМ» (Чехия), «Биоприн» («Олеоворин» «ВНИИСинтезбелок» РФ) и другие.

В качестве дрожжевых препаратов используют: «Дизойл» (РФ), «Дизойл -М» (Дизо – М, РФ), «Дестройл» (ПО «Сиббиофарм», РФ).

Препараты смешанного типа, содержащие консорциум дрожжей или бактерий, одновременно предлагаются на рынке услуг: «Универсал», «UNI-REM», появляются новые препараты.

Фактический спектр выбора биопрепаратов достаточно большой и разнообразный, мы отметили только незначительную часть препаратов, применяемых для ликвидации нефтезагрязнений. Рынок услуг по утилизации нефти и нефтепродуктов, содержащих в шламах методом биоремедиации в РФ и других стран СНГ практически сформирован. Последних несколько лет имеет место высокая степень конкуренции за объемы.

Для ускорения процесса биоразложения нефти, в рабочий раствор биопрепаратов иногда вносятся различные диспергенты в количестве от 0,1 до 1,0 л на 500 л рабочей суспензии (в случае работы с вязкими или засохшими нефтепродуктами) [2].

Методы биоремедиации наиболее широко распространены в практике утилизации аварийных разливов нефти на рельеф и акватории различных водных объектов при нефтедобыче и транспортировке нефти и нефтепродуктов.

Биоремедиация “in-situ” Установка и монтаж биотехнологического оборудования (емкостей, насосов, компрессоров) прокладка электрических кабелей, труб для подвода воды и растворов (био и минеральных), дренажных и инфильтрационных систем бурение скважин и установка оборудования для подачи биодеструктора и воздуха для утилизации и очистки нефтепродуктов проводится непосредственно на замазученном участке, или в близи от накопителя нефтешлама.



Рисунок 2 – Рекультивация нефтезагрязненных грунтов методом Биоремедиация “in -situ”

Биоремедиация “on-site” Этот способ переработки предусматривает сбор и вывоз нефтешламов на площадку/полигон утилизации/рекультивации. Обычно проводится строительство полигона в виде бетонированной площадки с бордюром, либо в виде бетонной чаши с пандусом для въезда техники.

Существующая система переработки накопленных в прудах накопителях нефтешлама методом биоремедиация “on-site” включает работы по: извлечению нефтешлама из прудов; транспортировку нефтешлама на полигон; равномерное распределение чаши полигона до рабочего уровня; проведение комплекса работ по рекультивации шламов; сбор обезвреженного грунта и транспортировка. На рисунке ниже показана схема проведения работ по методу биоремедиация “on-site”.

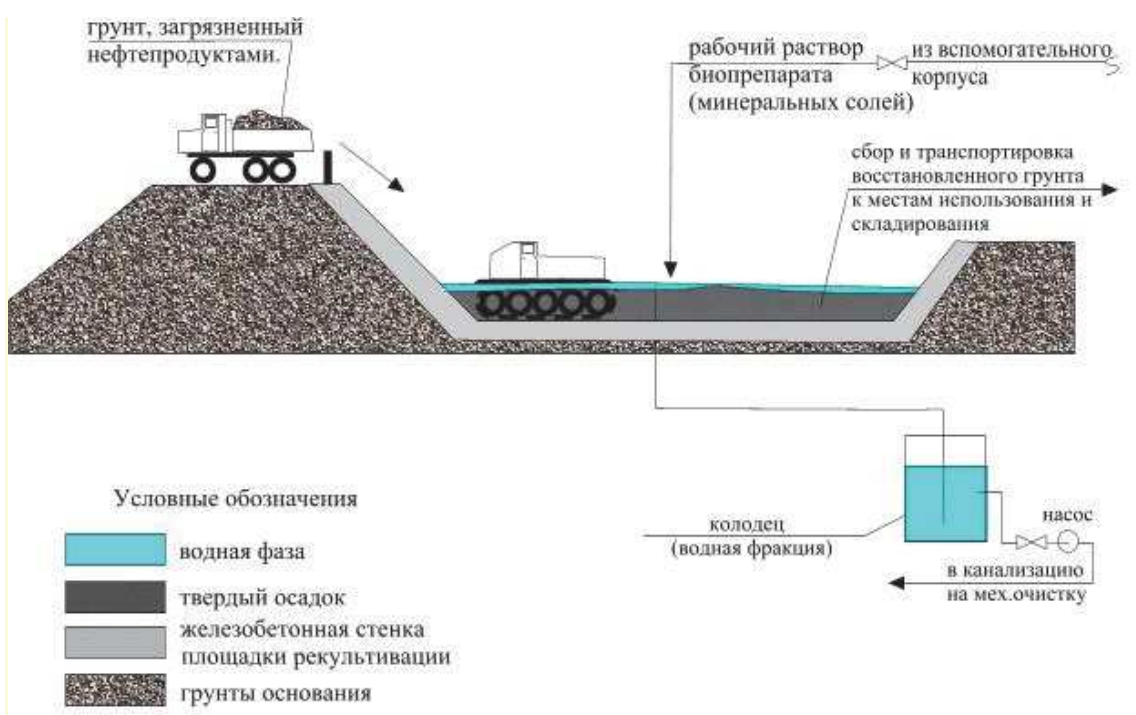


Рисунок 3 – Рекультивация нефтезагрязненных земель методом “on-site”

Процесс реализован на Московском НПЗ, Ярославском НПЗ, ООО «Лесоруб» г. Брянск.

Содержимое прудов, содержащих нефтешламы, состоит из нескольких слоев различной плотности: верхний слой – свободная нефть; следующий слой – тяжелый нефтешлам (смесь диспергированной нефти, воды и твердых частиц); слой свободной воды (иногда этот слой отсутствует); нижний слой – слой донного осадка.

При извлечении нефтешламов из пруда отбираются все слои одновременно, проводится перемешивание слоев, т.е. слой свободной нефти не отделяется от нефтешлама отдельно. Извлекаются шламы из прудов

и шламонакопителей обычно: экскаватором или другой техникой; плавающими механизмами с гидравлическим приводом насосов и с системой дистанционного управления перемещения. Откачка донных шламов производится с помощью специального насоса, или при помощи грейферного крана, смонтированного на шасси автомобиля, или с использованием системы мачт и канатов.

Химический метод переработки. Суть технологии обезвреживания химическим способом – это смешивание нефтешламов с известью, отходами различных производств, содержащих известь, или другие химические реагенты для снижения класса опасности шлама. Полученная смесь, подвергается прессованию на прессах в формы, в виде брикетов, или пеллет различных типоразмеров. Досушка шламовых брикетов производится естественным обдувом, или методом выдерживания на площадках с твердым покрытием. Подсушенные брикеты вывозятся на захоронение в отведенные (определенные и согласованные с местными и надзорными органами) места – карьеры, полигоны и т.д.

Сепарация нефтешлама. В основе процесса сепарации лежит метод разделения нефтешламов на составляющие, которые имеют различный удельный вес. Процесс разделения осуществляется под действием центробежных сил. В процессе сепарирования нефтешламы образуют три фракции/фазы:

1. легкая фаза – свободная чистая нефть
2. тяжелая фаза – сточная вода/водная фракция
3. твердая фаза – твердые вещества, обезвоженный шлам.

Справочно. Твердая фаза содержит компоненты, плотность которых выше чем плотность воды при данной температуре. К ней могут относиться также тяжелые углеводороды (смола, дёготь), которые из-за повышенной температуры могут быть также и жидкими. Процесс сепарации нефтешлама проводится при температурах 65–95°С, отсюда, так называемая твердая фаза (механические загрязнения), может поступать также в жидком виде.

Применение химических реагентов в процессе сепарации дает возможность повысить эффект разделения нефтешламов на его составляющие. В технологии применяются реагенты на основе полимерных флокулянтов, моющих компонентов, деэмульгаторов и других активных веществ, специально подобранных для сложных нефтешламов.

Переработкой методом сепарации могут быть подвергнуты нефтешламы с содержанием твердой фазы до 50% (объемных).

Технологическое оборудование. Сепарация нефтешлама проводится на центрифугах «двухфазных» и «трехфазных», тарельчатых сепараторах и другом. Применение отмеченного оборудования позволяет

получать следующие продукты: нефтяную фазу, пригодную для вторичной переработки с содержанием воды, не более 1,0%; водную фазу, с содержанием нефти, не более 2 мг/л; твердую фазу и твердый остаток (кек), содержащий до 150 г/кг нефтепродуктов и 20-25% влаги.

Недостатком метода сепарации является тот факт, что полученный остаток (кек), как исходный нефтешлам, требует размещения на полигоне опасных отходов.

Анализ углеводородного состава твердого остатка после сепарации показывает, что в их состав входят: асфальтены, нафталин, ксилол, фенол, пирен, масла, этилбензол и другие.

Температуры перехода в газовую фазу (в градусах Цельсия) наиболее часто встречающихся в кеке УГВ приведены на рисунке 2. Из анализа данных температур фазового перехода следует, что полученную в процессе сепарации нефтешлама твердую фракцию нужно подвергнуть нагреву до температуры 550–600°C для извлечения дополнительного количества УГВ. Процесс происходит в отсутствие кислорода, т.н. пиролиз и таким образом, предотвращается окисление углеводородов.

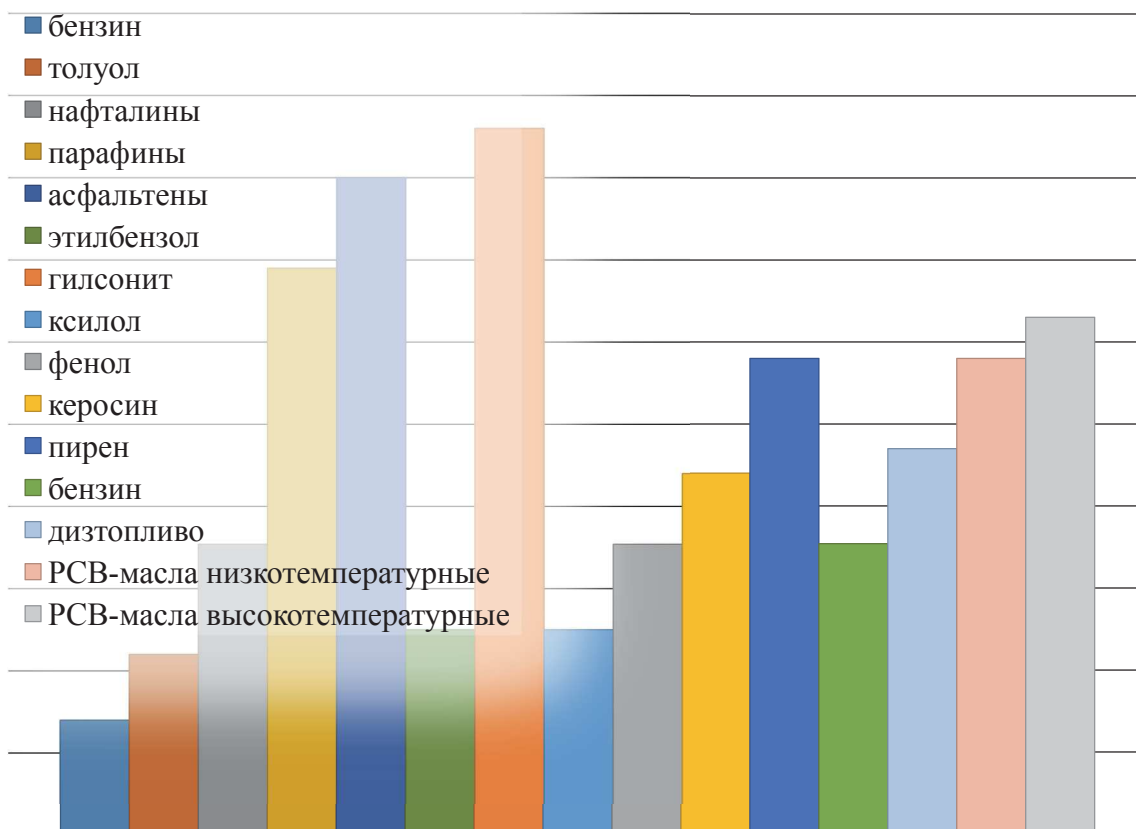


Рисунок 2 – Температура перехода в газовую фазу наиболее часто встречающихся в кеке углеводородов нефти, в градусах Цельсия

Газы, возгоняемые в процессе нагрева, т.н. термодесорбции, подвергаются дальнейшей очистке для удаления оставшихся в них углеводородов. Процесс термодесорбции позволяет провести расщепления тяжелой нефтяной фракции и удалить основную массу нефти и нефтепродуктов, содержащуюся в твёрдых остатках сепарации, подаваемых на установку.

На рисунке 4. Представлена принципиальная схема установка комплексной переработки нефтешламов и баланс материальных потоков. Использование установки десорбции позволяет получать: обезвреженный твердый продукт с массовой долей нефтепродуктов менее 0,1 %, который является безопасным материалом минерального происхождения (смесь песок и глины) и нефтяную фракцию, с массовой долей примесей не более 1,5 %, которую можно направить на вторичную переработку или использовать как печное топливо.

Представленная на рисунке установка термодесорбции состоит из блоков: приема и подготовки (сепаратор нефти и воды) твердых нефтесодержащих отходов и шламов; подготовки теплоносителя; термодесорбции с регенерацией паров углеводородов; охлаждения минерального остатка; регенерации масла; охлаждения воды и масла; пылеулавливания и очистки газозоудушных выбросов.

Краткое описание работы установки термодесорбции. Нагрев нефтешлама осуществляется через стенку барабана термодесорбера за счет подачи в «рубашку» барабана топочных газов, т.н. косвенный нагрев. Во время вращения барабана слой отходов, загрязнённых нефтепродуктами, соприкасающийся с металлической поверхностью барабана, постоянно обновляется, что улучшает передачу тепла от раскалённой стенки камеры через барабан к загрязнённому материалу. Специальные направляющие насадки внутри барабана обеспечивают эффективное неразрушающее перемешивание материала, что способствует максимальному удалению из него углеводородов и усреднению его температуры. Нагретые отходы перемещаются внутри барабана за счёт наклона последнего и его вращения. Отходы нагреваются до температуры, достаточной для испарения загрязнителей. При таком ведении процесса УГВ, удаляемые из шлама, не сгорают, а переходят в парогазовое состояние. Достигается это нагревом отходов до температур, обеспечивающих деструкцию и испарение наиболее «тяжелых» фракций УГВ, а так же недостатком кислорода в барабане. В результате нагрева тяжелые углеводородные фракции подвергаются термическому крекингу с образованием более легких фракций и углерода в виде золы. Процесс идет при относительно невысоких температурах за счет создания вакуума в барабане термодесорбера.

Применяя установку термодесорбции для кека после сепарации нефтешлама можно получать: нефтяную фракцию, направляемую на вторичную переработку; обезвреженный твердый минеральный остаток, с массовой долей нефтепродуктов менее 0,1 %, который можно использовать без ограничений.

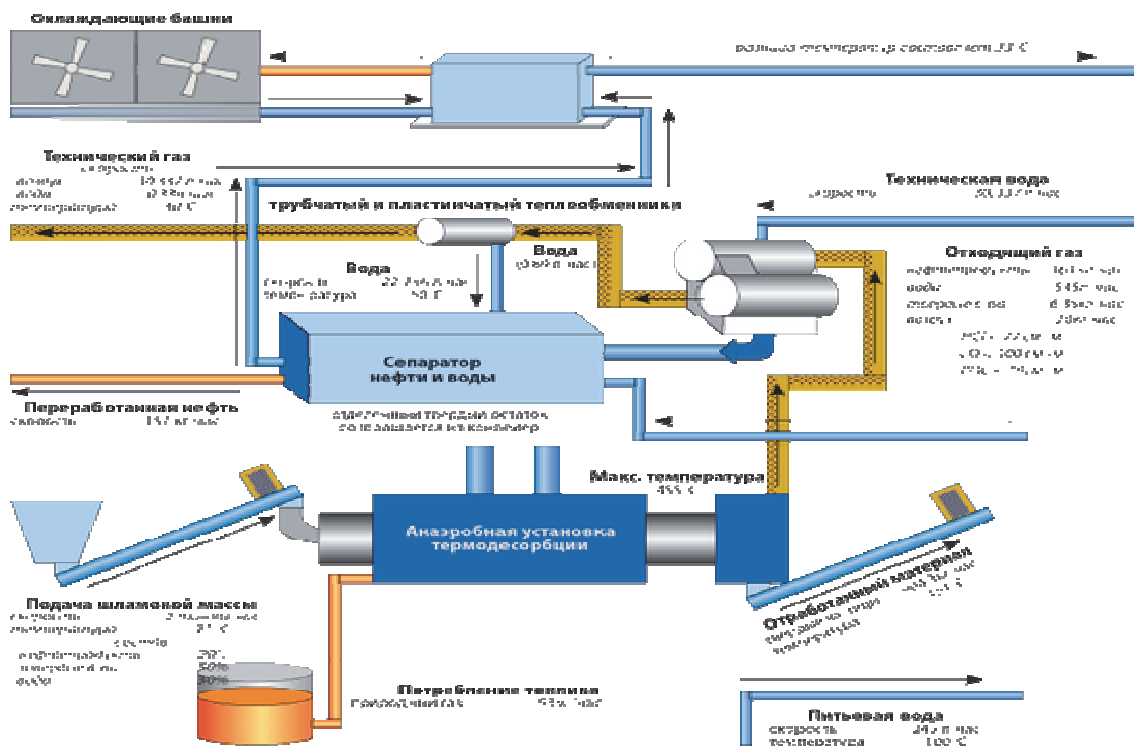


Рисунок 3 – Принципиальная схема установки комплексной переработки нефтешлама с балансом материальных потоков

Выводы:

Предлагается комплексная двухступенчатая переработка нефтесодержащих шламов для максимального увеличения степени извлечения нефти и нефтепродуктов:

- первая ступень – сепарация на центрифугах и сепараторах;
- вторая ступень – термодесорбция твердого остатка, получаемого на первой ступени переработки.

2. Предложенная комплексная технология может быть применена для: переработки нефтешламов, в том числе накопившихся за годы эксплуатации нефтеперерабатывающих и нефтехимических заводов и комплексов.

3. Внедрение комплексного подхода позволит комплексно и безотходно перерабатывать все образующиеся на предприятии нефтешламы и уменьшить безвозвратные потери нефтепродуктов; сократить выбросы загрязняющих веществ в атмосферу; провести рекультивацию

прудов-отстойников, шламонакопителей и вывести их из промышленной эксплуатации ввести в земельный оборот.

Литература

1. Ващук В.И., Меламед Б.Г. {КМТ International. Inc); Жуков В.Ю., Злобин С.С., Калинин Н.ФФедоров., И.Б., Ходяшев М.Б., Якунин В.И. (ООО «ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез»), Чиковани М.А. (ОАО –ЛУКОЙЛ). Комплекс по переработке нефтесодержащих отходов ООО «ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез»// Химическая техника № 12, 2009. – С. 26–28.

2. РД 39-30-1206-84 Технология применения диспергентов для очистки внутренних водных объектов от пленки нефти.//ВНИИСПТ-нефти, 1984.

УДК 628.477.6:665.775

Булавка Ю.А. Стальмах Д.В.
(ПГУ)

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДОВ ТОПЛИВНО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА В ПРОИЗВОДСТВЕ БИТУМНЫХ МАСТИК

При предварительной очистке воды на ТЭЦ накапливаются отходы – шламы химводоподготовки и водоумягчения, состоящие в основном из карбонатов кальция и магния, не содержащие высокотоксичных веществ. По данные официальной статистики объемы накопленного шлама химводоподготовки с ТЭЦ в Республике Беларусь составляют более 125 тыс. тонн. Объем накопления шлама химводоочистки по г. Минску приведен в таблице 1 [1].

Таблица 1- Объем накопления шлама химводоочистки по г. Минску

Название предприятия	Объем отходов (тонн)
Минская ТЭЦ № 3 (г. Минск)	2169,10
Минская ТЭЦ № 4 (г. Минск)	582,08
Минская ТЭЦ № 5 (Минская область, Пуховичский район)	39,30
Итого:	2790,48

Шламы химводоподготовки с ТЭЦ до настоящего времени в большинстве случаев не находят квалифицированного применения, а накапливаются и хранятся в специальных бассейнах-отстойниках, которые