

*Д. Ю. Федоров**

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ И СПОСОБОВ УТИЛИЗАЦИИ НЕФТЕСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ

В последние годы проблема обезвреживания и утилизации нефте-содержащих отходов весьма актуальна. Их переработка различными способами является наиболее прогрессивным и безопасным методом по сравнению с применяемым на данный момент длительным хранением нефтеотходов на территории предприятий. Разнообразие источников происхождения нефтешламов обуславливает различия их состава и физических свойств. Соотношение компонентов нефтеотходов, концентрация в них различных органических соединений и неорганических элементов могут варьироваться в широких пределах в зависимости от места и способа образования отхода, а также от продолжи-

* Работа выполнена под руководством канд. техн. наук, доцента ФГБОУ ВПО «ТГТУ» Н. В. Орловой.

тельности хранения. Поэтому выбор методов утилизации нефтесодержащих отходов должны основываться, прежде всего, на данных анализов (углеводородный состав, физико-химические свойства). При этом особое внимание следует уделять способам, позволяющим не просто уничтожить отходы, а использовать органические компоненты смеси для получения товарной продукции или улучшения ее качества.

Исследованы нефтеотходы из резервуара для хранения дизтоплива и резервуар – отстойника для хранения нефтеотходов. При хранении нефтеотходов активно протекают реакции окисления, полимеризации и коагуляции, что приводит к образованию осадков и изменению физико-химических характеристик хранимых нефтепродуктов.

Соприкосновение топлива с воздухом при хранении приводит к окислению нестабильных органических соединений.

Наличие в резервуарах продуктов окисления, механических примесей и воды от предыдущей партии топлива интенсифицирует процессы окисления и накопления смол в каждой следующей партии топлива, поступающей в резервуар.

К факторам, влияющим на образование отходов при хранении нефтепродуктов, можно отнести: воздействие агрессивной атмосферы; воздействие газо-воздушной среды над нефтепродуктом; воздействие воды, скапливающейся на дне резервуара; эксплуатационные характеристики работы резервуаров; состояние металла резервуара и его покрытия; состояние покрытия на внутренней поверхности; состав нефтепродукта [1].

Элементный состав осадков хранения нефтяных топлив показывает, что в их образовании важную роль играют реакции полимеризации, присоединения, приводящие к увеличению молекулярной массы продуктов реакции. Кроме того, необходимо учитывать коллоидное состояние системы.

С этой точки зрения топливо не является гомогенной системой, в которой лишь в процессе окисления возникает твердая фаза – осадок. Неокисленные и дизельные топлива являются дисперсными коллоидными системами, дисперсной фазой в которых служат природные высокомолекулярные гетероатомные соединения, присадки и вода.

Механизм образования смол и осадков до конца не выяснен. Например, для нефтяных топлив предлагается следующая последовательность превращений. В малых концентрациях смолы образуют в нефтепродуктах истинный раствор. В процессе окисления структура и состав смол меняются, и они переходят в продукты, сохраняющиеся в растворе, но уже в виде коллоидных частиц, пептизированных смолами и высокомолекулярными углеводородами, адсорбированными на их поверхности. При дальнейшем окислении эти продукты образуют более плотные нерастворимые вещества типа карбенов и далее карбонидов, которые выпадают из раствора в виде темных частиц. При

осаждении они увлекают из раствора и значительную часть смолистых веществ, адсорбированных на их поверхности. Этим и объясняется неоднородный состав осадков. Одновременно образуются новые порции смолистых веществ из малостабильных (ненасыщенных или высокомолекулярных) углеводов и происходят их последующие превращения по изложенной схеме. Изменение фазового состояния вещества (коагуляция) происходит со скоростью значительно большей, чем окисление углеводов, поэтому при достижении условий, необходимых для окисления смол и асфальтенов, скорость образования нерастворимых продуктов резко увеличивается [2].

Так как нефтеобразный осадок хранится под открытым небом, приводя к загрязнению атмосферы и почвы, возникает проблема утилизации данного отхода. Для того чтобы утилизировать нефтеотход, необходимо установить его углеводородный состав. С этой целью проведен анализ нефтеотхода, в том числе его углеводородного состава. Для образцов нефтеотходов, отобранных из резервуара хранения дизтоплива, резервуара-отстойника прежде всего были установлены такие характеристики, как содержание летучих компонентов, воды, минерального остатка и тяжелой органики (табл. 1).

Данные более подробного анализа нефтеотхода представлены в табл. 2.

1. Основные характеристики нефтяного отхода

Наименование образца	Летучие вещества, %	Влага, %	Минеральный остаток, %	Тяжелая органика, %
Отход из резервуара для хранения дизтоплива	15,5	37,5	31,7	15,3
Отходы из резервуара-отстойника	10,6	17,4	29,8	42,2

2. Углеводородный состав нефтеотхода

Наименование образца	Железо	Сера	Карбены, карбоиды	Асфальтены	Асфальто-геновые кислоты
Отход из резервуара хранения дизтоплива	8,6	0,49	3,46	0,13	0,15
Отходы с резервуара-отстойника	9,8	0,87	8,26	3,2	1,8

В процессе старения нефтеотхода возрастает содержание карбенов, карбонидов, масел и смол тяжелой нефтяной фракции, в результате отбора нефтепродукта и протекания со временем реакций окисления, полимеризации, поликонденсации. Из-за испарения летучих углеводородов и воды увеличивается концентрация железа и серы.

Как видно из полученных данных, содержание нефтепродуктов в отходах невысоко. Кроме того, присутствуют продукты глубокого окисления углеводородных компонентов топлива (табл. 2). Поэтому их извлечение (например, путем экстракции органическими растворителями) не целесообразно.

На основании исследований состава отхода и анализа патентных данных возможно использование двух способов переработки нефтеотхода. В известных композициях для получения топливных брикетов нефтеотход используется в качестве связующего, наполнителем являются растительные отходы. Топливные брикеты имеют следующие недостатки: невысокую теплотворную способность, а также необходимость нагревания связующего до 80...180 °С.

В первом способе переработки предлагается прессование нефте-содержащего отхода из резервуара-отстойника в смеси с растительными отходами с образованием топливных брикетов, которые могут быть использованы в качестве твердого топлива. В качестве наполнителя применяются древесные отходы (опилки) и лузга зерен гречихи. Исследуемый нефтеотход довольно подвижен, так как в его составе присутствует вода, а часть вязких высокомолекулярных соединений адсорбирована на частичках механических примесей. Поэтому использование таких отходов позволяет исключить из технологического процесса стадию нагревания связующего, а значит и снизить энергозатраты на изготовление брикетов. Повышению производительности способствует использование пресса непрерывного действия. Количество нефтеотхода в смеси колеблется от 40 до 60 % (табл. 3, 4).

3. Характеристика топливных брикетов, содержащие в своем составе нефтеотход и древесные опилки

Загрузка компонентов, %		Характеристики брикета			
Опилки	Нефтеотход	Масса, г	Плотность, г/см ³	Зольность, % масс	Теплота сгорания, ккал/кг
40	60	298	2,59	22,3	5200
50	50	257	2,17	17,5	4900
60	40	215	1,75	13,2	4500

4. Характеристика топливных брикетов, содержащие в своем составе нефтеотход и лузгу переработки зерен гречихи

Загрузка компонентов, %		Характеристики брикета			
Лузга	Нефтеотход	Масса, г	Плотность, г/см ³	Зольность, % масс	Теплота сгорания, ккал/кг
40	60	293	2,41	22,3	4950
50	50	245	2,15	17,5	4750
60	40	210	1,66	13,2	4400

Прессование непосредственно после смешения осложняется выделением жидкости, не успевшей адсорбироваться на древесине, а при длительном хранении уменьшается влажность смеси и снижается прочность брикетов. Оптимальное время выдержки при прессовании 3 мин. При меньшем времени прессования топливные брикеты рассыпаются, а при большем – не отличаются по свойствам, от спрессованных в течение 3 мин.

Разработанная технология позволяет использовать не только нефтеотходы, но и растительные остатки, утилизация которых сама по себе является довольно сложной проблемой.

Второй способ переработки нефтеотхода основан на его введении из резервуара хранения дизельного топлива в состав кирпичей в качестве выгорающей добавки (порофора). Предлагаемая технология может быть осуществлена на оборудовании небольшого кирпичного завода. Содержащиеся в отходах механические примеси (песок, глина) при этом не мешают, а выполняют роль отошающей добавки.

Технологический процесс производства керамических кирпичей с использованием предлагаемой технологии упрощается по сравнению с технологией, включающей применение в качестве порофора древесные опилки. Нефтеотход накапливается в резервуаре хранения, откуда по подающей магистрали шнековым дозатором небольшими порциями вводится в смеситель. Одновременно с поступающим нефтепродуктом в смеситель подаются остальные компоненты исходной смеси – глина и вода. Процесс смешения – периодический. После завершения процесса смешения подготовленная смесь подается на формовочный шнековый экструдер. В дальнейшем технологический процесс не отличается от стандартной технологии накопления, подсушки и обжига.

Использование сырьевой смеси для изготовления кирпича, включающей глину и нефтеотходы в качестве выгорающей и отошающей добавки, приведет к снижению транспортных и технологических затрат, улучшению качества наружной поверхности кирпича и, утилизации нефтеотходов.

Список литературы

1. *Глезин, И. Л.* Пиролиз твердых отходов нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности / И. Л. Глезин, В. Н. Петров, Г. А. Тимофеев. – Москва : ЦНИИТЭ нефтехим, 1981. – 58 с.
2. *Соколов, В. П.* Обезвоживание нефтеотхода флотационных установок центрифугированием / В. П. Соколов, Л. А. Чикунова, В. А. Густов // Химия и технология топлив и масел. – 1988. – № 11. – С. 42.

*Кафедра «Технологические процессы, аппараты и
техносферная безопасность» ФГБОУ ВПО «ТГТУ»*