УДК 504.064.36

М.А.ПАШКЕВИЧ, *д-р техн. наук, профессор, mpash@spmi.ru*
К.А.ЛУКИНА, *аспирантка, bgfy@mail.ru*
Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», Санкт-Петербург

M.A.PASHKEVICH, *Dr. in eng. sc., professor, mpash@spmi.ru*
K.A.LUKINA, *post-graduate student, bgfy@mail.ru*
National Mineral Resources University (Mining University), Saint Petersburg

ПРОБЛЕМЫ УТИЛИЗАЦИИ БИО- И НЕФТЕШЛАМОВ НА ПРЕДПРИЯТИЯХ ТОПЛИВНО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА

Рассматривается проблема разработки рациональной технологии обезвреживания био- и нефтешламов предприятия ООО «Кинеф», одного из крупнейших нефтеперерабатывающих предприятий в России. В связи со значительными объемами складирования био- и нефтешламов на рассматриваемом предприятии проблема их утилизации является весьма актуальной.

В процессе исследований был произведен отбор проб с дальнейшим вещественным анализом компонентов отходов, результаты которого стали основой для разработки технологии по их утилизации. Особое внимание уделялось необходимости извлечения полезных компонентов.

***Ключевые слова*:** отходы, шламы, утилизация, извлечение, компоненты, метод.

THE PROBLEMS OF UTILIZATION OF BIO-AND OIL SLUGGE ON ENTERPRISES FUEL AND ENERGY COMPLEX

The paper deal with the problem of developing a rational technology of slime and silt recycling for company «Kinef», which nowadays is one of the leading companies in Russia in it area. Therefore the question of soil-waste utilization is one of the major issues to adress for this organisation.

During the reaserch samples of soil waste were taken and analyised, which helped to work out a complite technology of recycling. The technology of processing based on methods «wet chemistry» and hydrometallurgical processes. Special attention is paid to the necessity of extraction of the useful components.

***Key words*:** wastes, slime, recycling, extraction, components, methods.

Метод биологической очистки сточных вод является одним из самых эффективных методов очистки, однако ему присущ крупный недостаток – необходимость размещения отходов в иловых картах и шламонакопителях, занимающих значительные территории. На территориях складирования нефтесодержащих отходов наиболее значительной техногенной нагрузке подвергаются практически все компоненты природной среды, поскольку отсутствие современных технологий ликвидации и обезвреживания отходов превратило значительное число хранилищ из средства предотвращения нефтезагрязнения в угрозу крупномасштабного загрязнения почв, подземных и поверхностных вод, атмосферы. В этой связи, утилизация избыточных илов и осадков, образующихся при биологической очистке сточных вод, является актуальной проблемой [6].

ООО «Кинеф» Сургутнефтегаза является одним из самых крупных нефтепереработа-

тывающих предприятий Российской Федерации. Ежегодно на предприятии перерабатывается более 16 млн т западно-сибирской и ухтинской нефтей с суммарным потреблением материалов более 17 млн т.

К настоящему времени на территории предприятия ООО «Кинеф» временно хранится более 200 тыс.т отходов. Отходы хранятся в девяти открытых емкостях глубиной по 7 м, общей площадью около 500 м^2. Состав отходов отличается разнообразием и содержанием групп токсичных веществ со значительным превышением предельно-допустимых концентраций (ПДК).

Шламохранилища представляют собой оборудованные в земле открытые емкости, в которых под действием ультрафиолетовых излучений с низкой скоростью происходит деструкция оставшихся в шламе нефтепродуктов, сопровождающаяся окислением за счет кислорода воздуха. Продукты фотодеструкции в частично окисленном состоянии в виде альдегидов, кетонов, кислот, а чаще соединений со смешанными функциями, постепенно испаряются и поступают в атмосферу [1]. Проведенный анализ проб атмосферного воздуха позволил установить, что загрязнение осуществляется органическими компонентами (бензол) а также неорганическими компонентами (марганец, пентоксид ванадия, никель и медь).

Поскольку большинство этих соединений достаточно хорошо растворимо в воде, их осаждение с атмосферными осадками на земную или водную поверхность происходит чаще всего в радиусе нескольких километров от хранилищ нефтешламов и приводит к формированию лито- и гидрохимических ореолов загрязнения [4].

Для водной среды установлено, что концентрации загрязняющих веществ в зоне воздействия хранилищ отходов не соответствуют нормативным требованиям по БПК полному, марганцу и фенолу, а перед зоной разгрузки сточных вод в р. Черную – по БПК полному, азоту аммонийному, марганцу и фенолу.

Высокий уровень загрязнения компонентов природной среды высокотоксичными веществами, изъятие площадей (более 10 га) под хранилища отходов в черте земельного отвода предприятия, а также увеличение количества нефтесодержащих отходов с вводом в эксплуатацию завода глубокой переработки нефти, обусловливает необходимость оперативного обезвреживания уже существующих и вновь образующихся нефтяных и биологических шламов.

Для разработки эффективной технологии утилизации заскладированных отходов в период 2008-2010 гг. проводился отбор и вещественный анализ сброженных осадков и илов, который позволил установить в отходах наличие катионов металлов (железо, марганец, медь, никель, свинец) в концентрациях, достаточных для извлечения с последующей реализацией в металлургической, химической и других отраслях промышленности [5]. Разработка технологической цепочки основывалась на анализе существующих методов извлечения катионов металлов, содержащихся в сброженном осадке, с целью выявления наиболее безопасных и эффективных технологических решений [2].

В рассматриваемом случае наиболее эффективными являются методы экстракции, применяемые в гидрометаллургии (степень извлечения компонентов не менее 70 %). Для разрушения комплексных соединений были выбраны методы «мокрой» химии, так как они на данный момент являются наиболее экологически эффективными и экономически выгодными [3].

Рассмотрим основные стадии технологии обезвреживания отходов.

Стадия 1. На данной стадии осуществляется окислительная обработка илов и осадков для растворения и перевода катионов в хлоридную форму при помощи 2-нормальной соляной кислоты в сборнике с вертикальной мешалкой по реакции

$$MeR_2 + 2HCl \rightarrow MeCl_2 + 2HR,$$

где Me – катионы металлов, найденных в осадках (Ni, Mn, Cu, Fe); R – органическая часть молекулы, в состав которой входит металл.

Для осуществления данного этапа осадок должен характеризоваться содержанием твердого вещества от 3 до 7 %. Если данный

предел не достигнут, необходимо провести повторное обезвоживание осадка. Оптимальное содержание твердого вещества 6-7 %. Обработку кислотой можно осуществлять в одном или нескольких реакторах, соединенных последовательно.

Обработка кислотой вызывает растворение неорганических веществ и соответственно перевод марганца, железа, никеля, свинца и меди в раствор. При обработке кислотой также происходит трансформация органических веществ, приводящая к выделению диоксида углерода в газообразной форме.

Эффективность перевода катионов металлов в раствор из осадка составляет 80-85 %.

Стадия 2. На этой стадии происходит отделение выпавшего осадка от раствора. Жидкая фаза от твердой отделяется фильтрованием. Осадок направляется в емкость с подогревом и мешалкой, где смешивается с водой, в результате чего формируется раствор катионов свинца, который может быть отправлен на реализацию в другие отрасли металлургической и химической промышленности:

$$PbCl2 \xrightarrow{H_2O,\ t} Pb(OH)_2.$$

Стадия 3. Раствор, полученный на стадии 1, переводится в реактор с вертикальной мешалкой, куда поступает 6-нормальный едкий натр

$$MeCl_2+NaOH \rightarrow Me(OH)_2+NaCl_2.$$

В результате образуется осадок, содержащий гидроксиды марганца, железа, меди, никеля, кобальта, который переходит на следующую ступень, и раствор, содержащий незначительное количество примесей катионов металлов, который направляется на рециркуляцию в узел биологической очистки сточных вод.

После разделения жидкой и твердой фазы осадок направляется на двухстадийное обезвоживание. Первая стадия протекает в устройстве механического обезвоживания, таком, как ротационная решетка или ленточный пресс. Обезвоживание на второй стадии реализуется методом центрифугирования или фильтрования. Для интенсификации процесса возможно применение обезвоживающего агента – флокулянта. Флокулянт обеспечивает концентрирование осадка за счет создания молекулярных связей при помощи углеводородных цепочек. Основным параметром для выбора обезвоживающего агента является его молекулярная масса: если масса будет недостаточна, то концентрирование осадка не произойдет, если масса будет избыточная, удаление флокулянта из обезвоженного осадка потребует включение дополнительной стадии в цепочку технологии, что повлечет за собой дополнительные затраты.

Двустадийное обезвоживание осадка позволяет повысить концентрацию твердого вещества по меньшей мере, до 30 % по массе, однако, более эффективно дальнейшая обработка осадка будет проходить, если концентрация твердого вещества достигнет 45-55 % по массе.

Стадия 4. Осадок, содержащий гидроксиды марганца, железа, меди, никеля, кобальта, в этом же сборнике смешивается с нагретой 2-нормальной азотной кислотой

$$Me(OH)_2+2HNO_3 \rightarrow Me(NO_3),$$

затем к смеси добавляется гидроксид аммония. Полученный после смешения осадок, насыщенный катионами железа и марганца, отправляется на экстракцию, затем на реализацию.

Стадия 5. Раствор, содержащий гидроксиды меди, никеля, кобальта, смешивается с 2-нормальным тиосульфатом аммония и 2-нормальной серной кислотой. При этом образуется твердая фаза, содержащая катионы меди, готовая к реализации. Жидкая фаза направляется на экстракцию, содержащая диоксиматы никеля и кобальта. При разделении никеля и кобальта необходимо учитывать их совместную экстракцию. Поэтому кобальт осаждается до экстракции в виде гексанитрокобальтиата калия, а раствор никеля направляется на экстракцию.

Экстракцию железа, марганца и никеля из растворов, полученных на 4-й и 5-й стадиях, предлагается осуществлять в ступен-

чатых или роторно-дисковых экстракторах, где вращающиеся диски перемешивают и диспергируют раствор и экстрагент, после чего они расслаиваются. Повышение температуры или дополнительное перемешивание фаз при этом не требуется. В качестве экстрагента можно использовать нафтеновые или жирные высшие кислоты.

Внедрение данной технологии позволит не только снизить негативное воздействие складируемых осадков на компоненты окружающей среды и здоровье населения, но и получить прибыль от реализации извлекаемых компонентов.

Работа выполнена в Центре коллективного пользования научным оборудованием Горного университета при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Гирин А.С.* Промышленные и бытовые отходы. Хранение, утилизация, переработка. / А.С.Гирин, В.Н.Новиков. М., 2002.

2. *Зыкова И.В.*Обезвреживание избыточных активных илов / И.В.Зыкова, Т.Г.Макашова, В.П.Панов // Экология и промышленность России. 2002. № 12.

3. *Иванов В.В.* Рынок вторичных ресурсов // «Программы сокращения отходов: разработка и внедрение»: Материалы 4-го научно- методического семинара. М., 2000.

4. Методы оценки риска загрязнения природных вод в районах хранилищ производства // Горный инф.-аналит. бюлл. 1999. № 1.

5. О выборе оптимальной технологии термической переработки твердых бытовых отходов / П.В.Росляков, М.А.Изюмов, В.А.Кохненко и др. // Энергетик. 1996. № 9. С.6-11.

6. Экология, здоровье и природопользование в России / Под ред. В.А.Протасова. М., 1995. 528 с.

REFERENCES

1. *Girin A.S., Novikov V.N.* Industrial and domestic waste. Storage, recovery and recycling / A.S.Girin, V.N.Novikov. Moscow, 2002.

2. *Zykova I.V., Makashova T.G., Panov V.P.* Neutralization of surplus active sludge // Ecology and industry of Russia. 2002. N 12.

3. *Ivanov V.V.* Market for recycled resources // «Programmes to reduce waste: development and implementation»: Proceedings of the 4 th scientific-methodical seminar. Moscow, 2000.

4. Methods of assessing the risk of pollution of natural water storage areas in the production // In.: Mountain informational and analytical bulletin. 1999. N 1.

5. *Roslyakov P.V., Iyumov M.A., Kohnenko V.A.* a.o. On the choice of technology for thermal processing of solid waste // Energy. 1996. N 9. P.6-11.

6. Environmental, health and environmental management in Russia / Edited by V.A.Protasova. Moscow,1995. 528 p.