УДК 504.064.36

К.А.МОИСЕЕВА, *аспирант, bgfy@mail.ru*
Санкт-Петербургский государственный горный университет
В.А.РОГАЛЕВ, *д-р техн. наук, профессор, maneb@mail.ru*
Международная академия наук экологии, безопасности человека и природы

K.A.MOISEEVA, *post-graduate student, bgfy@mail.ru*
Saint Petersburg State Mining University
V.A.ROGALEV, *Dr. in eng. sc., professor, maneb@mail.ru*
International Academy of Ecology, Man and Nature

АНАЛИЗ ТЕХНОЛОГИИ УТИЛИЗАЦИИ БИО- И НЕФТЕШЛАМОВ НА ПРЕДПРИЯТИЯХ ТОПЛИВНО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА

Рассмотрена проблема разработки рациональной технологии обезвреживания био- и нефтешламов предприятия ООО КИНЕФ – одного из крупнейших нефтеперерабатывающих компаний России. В связи со значительными объемами складирования био- и нефтешламов на 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 извлечению полезных компонентов.

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

THE TECHNOLOGY ANALASYS A 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: slime, recycling, 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 нефтезагрязне-

ний в угрозу крупномасштабного загрязнения почв, подземных и поверхностных вод и атмосферы. В этой связи утилизация избыточных илов и осадков, образующихся при биологической очистке сточных вод, является актуальной проблемой.

К настоящему времени на территории предприятия ООО КИНЕФ девяти открытых емкостях глубиной по 7 м и общей площадью около 500 м^{2}временно хранится более 100 тыс.т отходов. Состав отходов разнообразен, они содержат группы токсичных веществ со значительным превышением предельно-допустимых концентраций (ПДК).

Шламохранилища представляют собой оборудованные в земле открытые емкости, в которых под действием ультрафиолетового излучения 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]. Анализ проб атмосферного воздуха позволил установить, что он загрязнен органическими (бензол) и неорганическими (марганец, пентоксид ванадия, никель и медь) компонентами.

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 [2].

В зоне воздействия хранилищ отходов концентрации загрязняющих веществ в водной среде не соответствуют нормативным требованиям по биологическому потреблению кислорода (БПК) полному, марганцу и фенолу, а перед зоной разгрузки сточных вод в реку 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 2008-2010 гг. проводился отбор и вещественный анализ сброженных осадков и илов, который позволил установить наличие в отходах катионов металлов (железо, марганец, медь, никель, свинец), в концентрациях достаточных для извлечения с последующей реализацией в металлургической, химической и других отраслях промышленности [3]. Исходя из этого, разработка технологической цепочки основывалась на анализе существующих методов извлечения катионов металлов, содержащихся в сброженном осадке, с целью выявления наиболее безопасных и эффективных технологических решений.

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 наиболее экологически эффективны и экономически выгодны.

Сброженный осадок сначала подвергают обработке кислотой при 0-100 °С и pH = 1÷5, так как это увеличивает скорость протекания процесса. Осадок должен содержать 83-87 % твердого вещества, если данный предел не достигнут, необходимо провести повторное обезвоживание осадка. При обработке кислотой происходит растворение неорганических веществ, и для этих целей можно использовать органические и неорганические кислоты (серная, соляная, щавелевые). Процесс можно осуществлять в одном или нескольких реакторах, соединенных последовательно. Поскольку сброженный осадок представляет со-

бой крупные хлопья, использование нескольких реакторов более эффективно при растворении катионов, так как повышается степень извлечения. Однако эта мера требует значительных капитальных затрат и потому нерентабельна. Для увеличения степени растворения катионов металлов при использовании одного реактора можно повысить температуру, что ускорит также скорость химической реакции.

Обработка кислотой способствует растворению неорганических веществ и соответственно переводу марганца, железа, никеля, свинца и меди в раствор, а также трансформации органических веществ, приводящей к выделению диоксида углерода в газообразной форме.

Дальнейшая обработка смеси проходит при pH, что необходимо для образования осадка оксидов металлов с последующим его обезвоживанием и понижением влажности. Выпавший осадок отфильтровывается, а фильтрат направляется на рециркуляцию в процессе очистки сточных вод.

Проведение процессов при невысокой температуре и нейтральном pH ≤ 9 предотвращает нежелательное растворение органических веществ в сброженном осадке с дальнейшим образованием экотоксикантов.

После разделения жидкой и твердой фазы осадок направляется на двухстадийное обезвоживание. Удаление избытка влаги снижает объем реакционной смеси, что влечет уменьшение капитальных затрат на реагентное и аппаратное хозяйство. Первая стадия протекает в устройстве механического обезвоживания (ротационной решетке или центрифуге). Обезвоживание на второй стадии реализуется методом фильтрования. Для интенсификации процесса возможно применение обезвоживающего агента-флокулянта, обеспечивающего концентрирование осадка за счет создания молекулярных связей при помощи углеводородных цепочек. Основным критерием выбора обезвоживающего агента является его молекулярная масса: если масса будет недостаточной, не произойдет концентрирование осадка, если масса будет избыточной, удаление флокулянта из обезвоженного осадка потребует включения в цепочку технологии дополнительной стадии, что повлечет дополнительные затраты.

Осадок, содержащий нерастворимые гидроксиды, в том же сборнике смешивается с нагретой азотной кислотой (2н), затем к смеси добавляется гидроксид аммония для образования осадка. Полученный после смешения осадок, насыщенный гидроксидами металлов (марганца и железа), отправляется на экстракцию и реализацию.

Раствор смешивается с окислителем, который выбирают из тиосульфатов или соединений, которые в контакте с окисляемым веществом образуют тиосульфаты. Могут быть использованы комбинации двух или нескольких окислителей. Обработку осадка окислителем целесообразно вести при pH < 7 после обработки кислотой. Продолжительность обработки окислителем от 45 мин до 1,5 ч при температуре осадка после обработки кислотой до 40 °С.

После обработки окислителем осадок, содержащий нерастворимые сульфидные соли, обезвоживают при том же значении pH, при котором осадок обрабатывают окислителем, т.е. при pH $\approx 1 \div 5$.

Экстракцию катионов металлов, полученных на последующих стадиях, предлагается осуществлять в ступенчатых или роторно-дисковых экстракторах, где вращающиеся диски перемешивают и диспергируют раствор и экстрагент, после чего они расслаиваются. Повышения температуры или дополнительного перемешивания 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 проведена при поддержке Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Зыкова И.В.* Обезвреживание избыточных активных илов / И.В.Зыкова, Т.Г.Макашова, В.П.Панов // Экология и промышленность России. 2002. № 12. С.63-68.

2. *Пашкевич М.А.* Методы оценки риска загрязнения природных вод в районах хранилищ производства // Горный информационно-аналитический бюллетень. 1999. № 1. С.147-150.

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

REFERENCES

1. *Zykova I.V., Makashova T.G., Panov V.P.* Neutralization of surplus active sludge // Ecology and industry of Russia. 2002. N 12. P.63-68.

2. *Pashkevich M.A.* Methods of assessing the risk of pollution of natural water storage areas in the production // Mining Informational and Analytical Bulletin. 1999. N 1. P.147-150.

3. *Roslyakov P.V., Izumov M.A., Kohnenko V.A.*On the choice of technology for thermal processing of solid waste // Energy specialist. 1996. N 9. P.6-11.

Научный руководитель проф. *М.А.Пашкевич*