

УДК 665.6/7+504.054+504.062.4

**Е.В. Калинина, И.С. Глушанкова,  
Л.В. Рудакова, М.Б. Ходяшев, А.Г. Кочкина**

Пермский национальный исследовательский  
политехнический университет

### **ПЕРЕРАБОТКА НЕФТЕСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ ТЕРМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ И ОБРАЩЕНИЕ С ОБРАЗУЮЩИМИСЯ ОСТАТКАМИ**

Для нефтеперерабатывающих предприятий утилизация нефтесодержащих отходов является актуальной задачей. Приведено описание установки термодесорбции нефтесодержащих отходов. Определены возможные пути применения образующихся остатков после термообработки.

**Ключевые слова:** нефтесодержащие отходы, термодесорбция, остатки после термообработки, брикеты.

Для нефтеперерабатывающих предприятий актуальны вопросы переработки нефтесодержащих отходов (НСО) в связи с их большими объемами, накопленными за период работы предприятий. На нефтеперерабатывающих предприятиях имеются различные виды НСО: «старые» (накопленные) отходы в прудах-отстойниках, аварийных амбарах, шламонакопителях и «текущие» (образующиеся) отходы [1].

В зависимости от происхождения НСО существенно отличаются по своему составу и физико-химическим свойствам. НСО могут содержать нефть, воду, нефтяные эмульсии, асфальтены, гудроны, ионы металлов, различные механические примеси, а иногда даже радиоактивные элементы [2].

По агрегатному состоянию НСО можно подразделить:

- на жидкие НСО, образующиеся в процессе эксплуатации технологических установок, а также в шламонакопителях и прудах-отстойниках, для которых целесообразным является

разделение фаз центрифугированием на нефтепродукты, воду и твердый остаток (кек);

- твердые и высоковязкие НСО (тяжелые фракции нефти), к которым относят донные отложения резервуаров хранения нефти и осадки, образующиеся при очистке нефтезагрязненных сточных вод (избыточный активный ил биологических очистных сооружений) [3].

Реализуемые на большинстве предприятий методы переработки НСО не позволяют перерабатывать НСО без образования вторичных отходов переработки.

В связи с этим утилизация НСО является одной из приоритетных задач нефтеперерабатывающих предприятий в деятельности, направленной на снижение и предотвращение негативного воздействия на окружающую природную среду [1].

В результате анализа научно-технической литературы установлено, что при утилизации нефтесодержащих отходов отдается предпочтение термическим методам переработки, позволяющим наиболее полно использовать ресурсный и энергетический потенциал отходов [3].

Анализ состава образующихся нефтеотходов и возможных путей их утилизации показал, что наиболее целесообразно их обезвреживание термическими методами: сжиганием и термодеструкцией.

Сжигание представляет собой процесс окисления органической части нефтесодержащих отходов при температуре 800–1000 °С в присутствии кислорода воздуха. Сжигание твердых НСО в печах различной конструкции влечет за собой образование золы, которая содержит тяжелые металлы, не имеет широкого применения, в результате чего накапливается и вывозится на полигоны для захоронения. Сжигание НСО сопровождается выделением токсичных пылегазовых выбросов, содержащих оксиды серы (IV и VI), сероводорода, хлора и хлорсодержащих соединений, а также мышьяка, что приводит к необходимости создания комплексной системы пылегазоочистки.

Термодеструкция (пиролиз) представляет собой разложение органических соединений под действием высоких температур и без доступа кислорода. В процессе бескислородного термического разложения образуются жидкие (конденсированные газы), твердые (карбонизат) и газообразные (неконденсированные газы) продукты [4]. Данный способ позволяет наиболее полно уда-

лить углеводороды из нефтезагрязненных грунтов и нефтешламов, обеспечив достаточно жесткое требование по конечному их содержанию в обработанном продукте (менее 0,5 мас.%) и исключить переход в газовую фазу оксидов серы и азота, тяжелых металлов.

На предприятии ООО «ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез» ведется строительство первого в России комплекса по переработке твердых и жидких нефтесодержащих отходов [1, 5, 6].

При выборе базовых технологий обработки НСО и процессного оборудования для их осуществления руководствовались следующими требованиями:

- технологии и оборудование должны быть испытанными в нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности;
- технологии и их аппаратурное оформление должны отвечать современному уровню экологических требований и автоматизации при минимальном привлечении ручного труда и участия оператора;
- технологический процесс должен учитывать особенности состава и свойств как накопленных, так и образующихся НСО.

Оборудование системы переработки накопленных НСО обеспечивает полное удаление НСО из прудов-отстойников с последующей их обработкой до получения экологически безопасных материалов. Это оборудование включает в себя следующие блоки:

- блок извлечения НСО из прудов, позволяющий извлекать как жидкие, так твердые НСО;
- блок приема и нагрева шлама перед центрифугированием, предусматривающий усреднение состава НСО, их разбавление (при необходимости), нагрев до необходимой температуры в зависимости от состава и свойств НСО;
- блок химической обработки шламовой пульпы реагентами;
- блок разделения шламовой пульпы на «трехфазной» центрифуге.

Проектная система обработки низкоконцентрированных НСО состоит из блоков:

- приема и концентрирования флото- и нефтешламов;
- химической обработки концентрированной пульпы реагентами;
- разделения концентрированной пульпы на «трехфазной» центрифуге;
- доочистки сточных вод на комплектном аэрофлотаторе.

Технология переработки твердых отходов включает в себя:

- систему сушки обезвоженного активного ила (ОАИ);
- термодесорбционную систему, состоящую из блока приема и подготовки (кондиционирования) твердых нефтеотходов и блока термодесорбции с регенерацией паров углеводородов и пылеулавливания;
- систему брикетирования твердых отходов.

Сушка ОАИ осуществляется в лопастной сушилке косвенного нагрева. Высушенный ОАИ конвейером-охладителем выгружается в контейнер, из которого далее поступает в блок приема и подготовки твердых НСО системы термодесорбции. Пары и газы сушилки перед выбросом в атмосферу подвергаются конденсации и обезвреживанию.

Эффективность работы термодесорбционной системы во многом зависит от стабильности состава поступающих НСО, поэтому в систему включен блок приема и подготовки твердых НСО для кондиционирования различных по составу и свойствам твердых НСО, на который поступают:

- кек с блоков разделения НСО на «трехфазных» центрифугах;
- высушенный ОАИ;
- другие твердые НСО (от чистки оборудования, «замазочная» земля и т.п.).

Подготовка твердых НСО заключается в кондиционировании их в смесителе, так как исходные материалы характеризуются различным содержанием в них нефтепродуктов и воды, вследствие чего НСО должны быть усреднены по составу и свойствам, а также освобождены от крупного мусора перед их загрузкой в термодесорбционную систему. Усреднение материала обеспечивает устойчивую работу термодесорбционной системы и стабильный тепловой режим ее работы.

Система кондиционирования твердых НСО придает материалу, питающему термодесорбер, необходимую сыпучесть, которая позволяет производить его загрузку и обработку без нежелательных налипаний на стенках оборудования.

Прошедшие блок кондиционирования твердые НСО подаются непосредственно во вращающийся барабан (печь) термодесорбера, где через стенку барабана нагреваются до температуры примерно 480–520 °С топочными (дымовыми) газами из камеры

сгорания. В результате нагрева внутри вращающегося барабана термодесорбера нетвердых НСО испаряются углеводороды. Пары углеводородов из термодесорбера по газоходу поступают в узел регенерации, где конденсируются циркулирующим в узле охлажденным маслом. Сконденсированные углеводороды после очистки от мехпримесей используются для орошения скруббера, а избыток выводится из системы на вторичное использование. Несконденсированные газы направляются в узел окисления – камеры дожигания. При содержании в исходном питании термодесорбера углеводородов в пределах 15–20 % и воды до 30 %, процесс термодесорбции протекает практически в автотермическом режиме, т.е. тепла от сжигания утилизируемых в процессе термодесорбции углеводородов достаточно для нагрева вновь поступающего материала. Материал перемещается внутри барабана за счет наклона последнего и его вращения. Для гарантированного удаления углеводородов из твердого материала максимальный размер его кусков ограничен 50 мм. В печи может происходить агломерация нефтеотходов в результате их спекания. Для предотвращения этого нежелательного явления используется специальная система дробления твердого материала непосредственно в барабане термодесорбера. Система позволяет не только раздробить агломерированные куски материала, но и отделить от него куски больше установленного размера (50 мм) с подачей их вновь в голову процесса. Данная система производит одновременно очистку стенок барабана от возможного налипания материала.

Схема термодесорбционной установки представлена на рисунке.

Остатки после термодесорбции нефтесодержащих отходов (ОПТ НСО) представляют собой мелкодисперсный пылящий материал. Для устранения этих неблагоприятных для дальнейшего обращения свойств ОПТ НСО подвергают брикетированию. Брикетирование осуществляют в присутствии связующих добавок: портландцемент марки ПЦ 400 и жидкое стекло (силикат натрия с концентрацией 40 %) под давлением.

Система брикетирования включает в себя блоки приема и хранения связующих добавок, смешения твердого материала со связующими добавками, брикет-пресс с конвейерами и укладчиком готовой продукции.

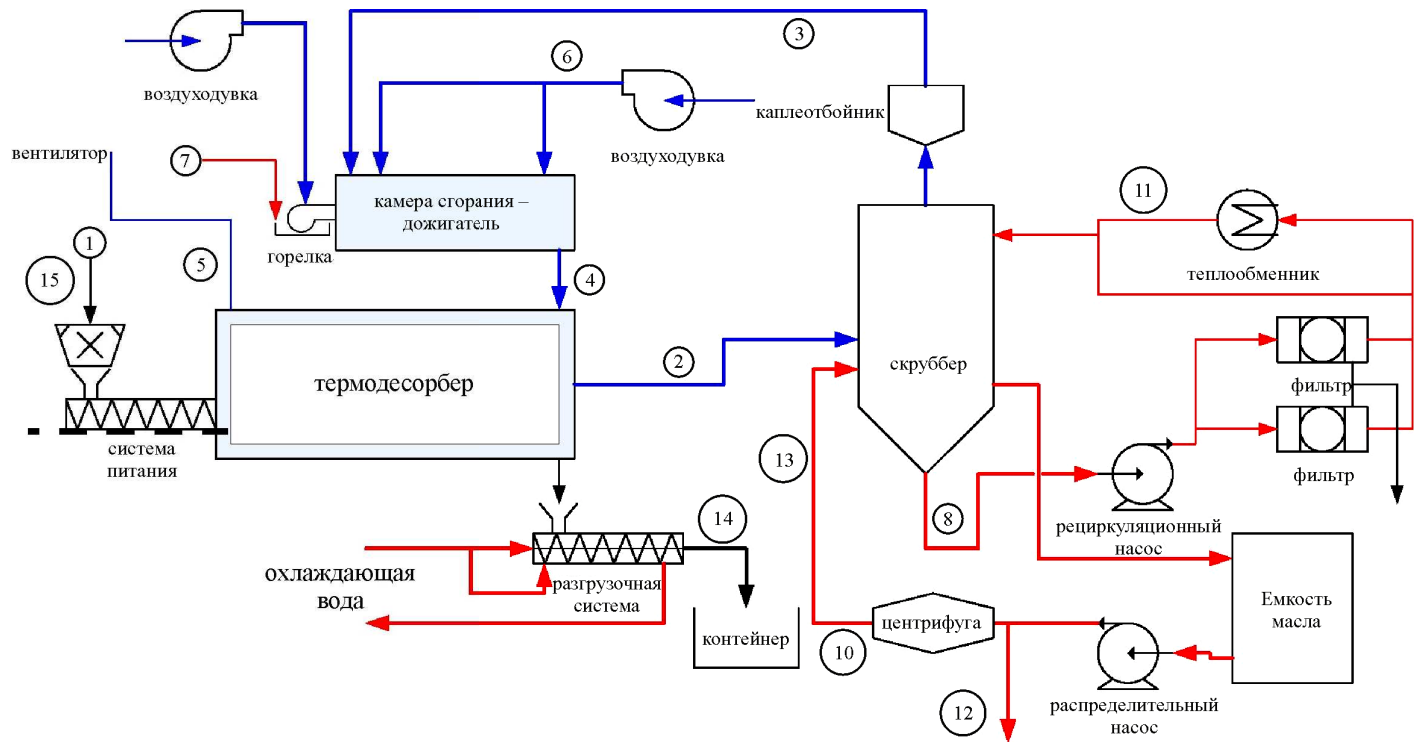


Рис. Схема термодесорбционной установки: 1 – HCO; 2 – отходящие газы и пары; 3 – очищенный газ; 4 – топочные газы на обогрев; 5 – отработанные топочные газы; 6 – воздух на сжигание, регулировку температуры; 7 – топливо; 8 – загрязненное масло; 9 – шлам фильтра; 10 – очищенное масло; 11 – охлажденное масло; 12 – избыточное масло; 13 – добавки «свежего» масла; 14 – остатки после термодесорбции; 15 – бункер-питатель

В Пермском национальном исследовательском политехническом университете были проведены исследования по определению оптимальных условий брикетирования и областей применения полученных брикетов.

Исследования проводили для смесей при массовом соотношении ОПТ НСО : цемент : силикат натрия, равном (100:10:8) – (100:54:15) с получением брикетов размером 20 мм. Полученные брикеты выдерживали для созревания в течение 1–30 сут.

В результате исследований установлено, что наилучшими прочностными характеристиками обладают брикеты, полученные из смеси состава ОПТ НСО : цемент :  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  100 : 20 : 8 при давлении брикетирования 4 МПа и времени созревания 2–6 сут. Прочность на сжатие полученных брикетов составляет 18–21 МПа. Брикеты на основе ОПТ НСО не взрывоопасны, не самовозгораемы и имеют влажность менее 85%.

Определение токсичных свойств полученных брикетов из ОПТ НСО по воздействию на окружающую природную среду, согласно критериям отнесения опасных отходов к классу опасности для окружающей среды (Приказ МПР РФ № 511 от 15 июня 2001 г.), позволило установить, что материал относится к 5-му классу опасности (к практически неопасным).

Определение показателя ХПК в водной вытяжке в соотношении образец ОПТ НСО : вода = 1 : 5 позволило установить, что значение ХПК составляет 104 мг $\text{O}_2$ /дм<sup>3</sup>. Величина рН водной вытяжки составляет 6,8.

Анализ механических, физико-химических и токсикологических свойств брикетированных ОПТ НСО позволил предположить, что их можно использовать в качестве:

- материала для изоляции слоев отходов на полигоне захоронения твердых бытовых отходов;
- материала для технической рекультивации техногенно нарушенных территорий.

Материалы для изоляции слоев отходов должны отвечать следующим требованиям [7]:

1. Класс опасности по критериям МПР – не ниже IV.
2. Однородная структура с размером фракций менее 250 мм.
3. ХПК в фильтрате (водной вытяжке) не более 300 мг/л, БПК<sub>20</sub> на уровне 100–500 мг/л.
4. Не взрывоопасные, не самовозгораемые и имеющие влажность не более 85 %.

Полученные брикеты на основе ОПТ НСО удовлетворяют вышеуказанным требованиям.

При захоронении ТБО на полигонах происходит уплотнение отходов специальной техникой, которая создает давление на поверхность около 0,5 кПа. Полученные брикеты обладают прочностью 11–21 МПа, что позволяет использовать их для формирования слоев для пересыпки и обеспечивает запас прочности, предупреждающий разрушение брикетов и эмиссию токсичных тяжелых металлов.

Соответствие брикетов из ОПТ НСО установленным требованиям позволяет использовать его в качестве материала для изоляции твердых бытовых отходов на полигонах и свалках.

Анализ литературных источников [8] и опыт собственных исследований показал, что брикеты на основе термообработанных нефтесодержащих отходов могут быть использованы в качестве материала для рекультивации полигонов и свалок захоронения ТБО. Это подтверждается физико-химическими и токсикологическими свойствами ОПТ НСО, которые соответствуют 4-му классу опасности, определенному по СП 2.1.7.1386–03, а брикеты на их основе обладают достаточными прочностными характеристиками для их использования в качестве материала для технической рекультивации техногенно нарушенных территорий.

*Заключение.* В настоящее время на предприятии ООО «ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез» осуществляется строительство сооружений по термической переработке нефтесодержащих отходов. Основной стадией процесса является термодесорбция нефтеотходов при температуре 500 °С в среде пиролизных газов, сопровождающаяся образованием следующих продуктов: конденсированной жидкой фракции углеводородов, которая передается в технологический цикл, неконденсируемых газов, используемых для обогрева термодесорбера и термообработанных остатков, представляющих собой мелкодисперсный пылящий материал.

ОПТ НСО в технологии подвергаются брикетированию в присутствии связующих, что позволит использовать их в хозяйственной деятельности.

Проведенные исследования твердых продуктов термической переработки и условий их брикетирования позволили определить оптимальные технологические параметры процесса



брикетирования с получением материалов, которые могут быть использованы для рекультивации техногенно нарушенных территорий, а также в качестве изоляционного слоя на полигонах твердых бытовых отходов.

### Библиографический список

1. Якунин В.И., Ходяшев М.Б., Калинин Н.Ф. Комплекс по переработке нефтесодержащих отходов // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2008. – № 8. – С. 37–42.
2. Исследование физико-химических свойств и определение путей ликвидации твердых остатков после термообработки нефтесодержащих отходов ООО «ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез» / С.А. Онорин [и др.] // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2010. – № 6. – С. 45–49.
3. Разработка энергосберегающей технологии утилизации нефтесодержащих отходов / М.Б. Ходяшев, Л.В. Рудакова, И.С. Глушанкова, М.С. Дьяков // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2010. – № 6. – С. 31–34.
4. Цгоев Т.Ф., Иликоев Г.В. Методы утилизации нефтесодержащих отходов // Труды молодых ученых. – Владикавказ, 2011. – № 3–4. – С. 59–67.
5. Технологическая линия по переработке нефтесодержащих отходов: пат. 68507 Рос. Федерация: МПК С10G 1/00 / Б.Г. Меламед, В.И. Ващук, Н.Ф. Калинин, М.Б. Ходяшев, С.С. Злобин. – № 2007126232; заявл. 09.07.2007, опубл. 27.11.2007.
6. Технологический комплекс по переработке нефтесодержащих отходов: пат. 69065 Рос. Федерация: МПК С10G 17/00 / В.И. Ващук, Б.Г. Меламед, Н.Ф. Калинин, М.Б. Ходяшев, С.С. Злобин. – № 2007126232; заявл. 09.07.2007, опубл. 10.12.2007.
7. Инструкция по проектированию и эксплуатации полигонов для твердых бытовых отходов / АКХ им. К.Д. Памфилова. – М., 1996. – 63 с.
8. Чертез К.Л., Быков Д.Е. Рекультивация карьеров отходами / Самар. гос. техн. ун-т. – Самара, 2005. – 292 с.

### References

1. Yakunin V.I., Khodyashev M.B., Kalinin N.F. Kompleks po pererabotke neftesoderzhachikh otkhodov [Complex on processing of petrocontaining waste]. *Neftepererabotka i neftekhimiya*, 2008, no. 8, pp. 37–42;
2. Onorin S.A. [et al.]. Issledovanie fiziko-khimicheskikh svoystv i opredelenie pytei likvidatsii tverdykh ostatkov posle termoobrabotki neftesoderdzhachikh otkhodov ООО «LYKOIL-Permnefteorgsintez» [Research of physical and chemical properties and definition of ways of elimination of the firm remains after a termoobrabotka of petrocontaining waste of JSC Lukoil-Permnefteorgsintez]. *Zaschita okruzhayuschei sredy v neftegazovom komplekse*, 2010, no. 6, pp. 45–49.

3. Khodyashev M.B., Rudakova L.V., Glushankova I.S., Dyakov M.S.. Razrabotka energosberegajuschei tekhnologii utilizatsii neftesoderzhaschikh otkhodov [Development of energy saving technology of utilization of petrocontaining waste]. *Zaschita okruzhauschei sredy v neftegazovom komplekse*, 2010, no. 6, pp. 31–34.

4. Cgoev T.F., Ilikoev G.V. Metody utilizatsii neftesoderdgdachikh otkhodov [Methods of utilization of petrocontaining waste]. *Trudy molodykh ychenykh*. Vladykavkaz, 2011, no. 3–4, pp. 59–67.

5. Melamed B.G., Vaschuk V.I., Kalinin N.F., Khodyashev M.B., Zlobin S.S. Tekhnologicheskaya liniya po pererabotke neftesoderdgdachikh otkhodov [The technological line on processing of petrocontaining waste]: pat. 68507 Ros. Federatsiya, MPK C10G 1/00. № 2007126232; zayavl. 09.07.2007, publ. 27.11.2007.

6. Melamed B.G., Vaschuk V.I., Kalinin N.F., Khodyashev M.B., Zlobin S.S. Tekhnologicheskii kompleks po pererabotke neftesoderdgdachikh otkhodov [Technological complex on processing of petrocontaining waste]: pat. 69065 Ros. Federatsiya, MPK C10G 17/00. № 2007126232; zayavl. 09.07.2007, publ. 10.12.2007.

7. Instruksiya po proektirovaniyu i ekspluatatsii poligonov dlya tverdykh bytovykh otkhodov [The instruction on design and operation of ranges for solid household waste]. AKX im. K.D. Pamfilova. Moscow, 1996, 63 p.

8. Chertes K.L., Bykov D.E. Rekultivatsiya karerov otkhodami [Rekultivation of pits waste]. Samarskiy gos. tekhn. un-t. Samara, 2005. 292 p.

Получено 24.05.2013

**E. Kalinina, I. Glushankova, L. Rudakova,  
M. Khodyashev, A. Kochkina**

**PROCESSING OF PETROCONTAINING WASTE  
BY THERMAL METHODS AND THE ADDRESS  
WITH THE BEING FORMED REMAINS**

Now is actual problem effective and pure elimination of petrocontaining waste. The main processes of thermal processing of petrocontaining waste are presented in article. Possible ways of application of the being formed remains after heat treatment are defined.

**Keywords:** petrocontaining waste, thermal destruction, the remains after heat treatment, briquettes.

**Калинина Елена Васильевна** (Пермь, Россия) – канд. техн. наук, доцент кафедры «Охрана окружающей среды», Пермский национальный исследовательский политехнический университет (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29, e-mail: kalininaelena1@rambler.ru).

**Глушанкова Ирина Самуиловна** (Пермь, Россия) – д-р техн. наук, проф. кафедры «Охрана окружающей среды», Пермский национальный исследовательский политехнический университет (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29, e-mail: irina\_chem@mail.ru).

**Рудакова Лариса Васильевна** (Пермь, Россия) – д-р техн. наук, проф. кафедры «Охрана окружающей среды», Пермский национальный исследовательский политехнический университет (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29, e-mail: larisa@eco.pstu.ac.ru).

**Ходяшев Михаил Борисович** (Пермь, Россия) – канд. техн. наук, главный эколог ООО «ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез» (614055, г. Пермь, ул. Промышленная, 84, e-mail: MHodyashev@npz.perm.lukoil.com)

**Кочкина Александра Георгиевна** (Пермь, Россия) – магистрант кафедры «Охрана окружающей среды», Пермский национальный исследовательский политехнический университет (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29, e-mail: eco@cpl.pstu.ac.ru).

**Kalinina Elena** (Perm, Russia) – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of Department of "Environmental Protection", Perm National Research Polytechnic University (614990, Perm, Komsomolsky av., 29, e-mail: kalininaelena1@rambler.ru).

**Glushankova Irina** (Perm, Russia) – Doctor of Technical Sciences, Department of "Environmental Protection", Perm National Research Polytechnic University (614990, Perm, Komsomolsky av., 29, e-mail: irina\_chem@mail.ru).

**Rudakova Larisa** (Perm, Russia) – Doctor of Technical Sciences, Professor of Department of "Environmental Protection", Perm National Research Polytechnic University (614990, Perm, Komsomolsky av., 29, e-mail: larisa@eco.pstu.ac.ru).

**Khodyashev Mikhail** (Perm, Russia) – Candidate of Technical Sciences, chief ecologist "Lukoil-Perm Refinery" (614055, Perm, Promyshlennaya street, 84, e-mail: MHodyashev@npz.perm.lukoil.com).

**Kochkina Alexandra** (Perm, Russia) – master student, Department of "Environmental Protection", Perm National Research Polytechnic University (614990, Perm, Komsomolsky av., 29, e-mail: eco@cpl.pstu.ac.ru).