

УДК 631.618

ПЕРЕРАБОТКА, ОБЕЗВРЕЖИВАНИЕ НЕФТЕШЛАМОВ И ПОЧВОГРУНТОВ, ЗАГРЯЗНЕННЫХ ОТХОДАМИ БУРЕНИЯ И НЕФТЕДОБЫЧИ**К.С.Гасанов, Ф.З.Абдуллаев, В.К.Валиев, А.Ф.Абдуллаев, А.В.Валиев, И.А.Исмаилов**

*Специальное конструкторское технологическое бюро по комплексной переработке минерального сырья Национальной АН Азербайджана (СКТБ КПМС С ОП НАНА)
AZ 1143, Баку, пр. Г. Джавида 31; E-mail: sdeo@azdata.net*

Сообщается о разработке эмульсионной технологии обезвреживания отходов бурения и нефтедобычи ЭКОСАН. Научной основой разработанной технологии является консервирование экотоксикантов в составе отходов в упрочняющейся со временем оболочке в состоянии высокодисперсного раздробления.

Ключевые слова: обезвреживание отходов, экотоксиканты, нефтешламы, эмульсия

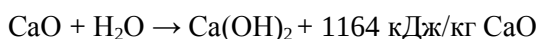
Обязательным условием долговременного природопользования является экологически безопасное, безаварийное изъятие углеводородных энергоносителей из лона природы. Снижению рисков техногенных аварий, ликвидации последствий разливов нефти могли бы способствовать усовершенствование старых и разработка новых технологий в нефтедобывающей промышленности, профилактика экологических нарушений и техническая готовность к восстановлению нарушенной экологии. В этой связи для восстановления нарушенной почвенной экологии нефтедобывающих территорий полуострова Абшерон в СКТБ КПМС с ОП НАНА были разработаны технологии переработки нефтешламов, а также почвогрунтов, загрязненных отходами бурения и нефтедобычи.

Направление переработки нефтезагрязненного сырья сопряжено с его нефтесодержанием. Загрязненное сырье с нефтесодержанием свыше 10 % мас. перерабатывается в коммерческом проекте с использованием промывной технологии его утилизации с выделением нефтезагрязнителя в качестве товарной продукции и очищенной твердой фазы (мехпримеси, почвогрунт).

Утилизация загрязненного сырья происходит отмывом его водно-моющим раствором с использованием поверхностно-активных веществ (ПАВ) и органического растворителя. Степень извлечения нефтезагрязнителя достигает 99 %. Промывная технология утилизации была протестирована Программой TACIS. Сравнительным анализом при сопоставлении экономической эффективности показано преимущество разработанной технологии утилизации и её высокая конкурентная способность перед существующими технологиями.

Загрязненное сырье с нефтесодержанием менее 10 % мас. перерабатывается с использованием эмульсионной технологии ЭКОСАН путем его химического обезвреживания.

В практике обезвреживания отходов бурения и нефтедобычи используются методы известкования нефтезагрязненного грунта и нефтешламов. Технологический процесс обезвреживания отходов включает в себя смешение негашеной извести с нефтезагрязненным грунтом и водой с последующим взаимодействием компонентов смеси между собой согласно химической реакции:

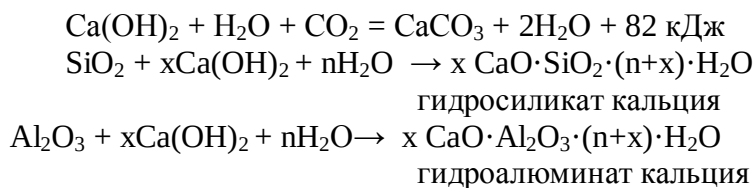


При гашении извести увеличивается её удельная поверхность в 15-30 раз, и она превращается в высокодисперсную гаше-

ную (гидратную) известь - объемное вяжущее, наделенное химической активностью по отношению к тонкодисперсной, колло-

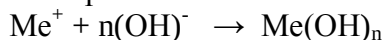
идной части грунта (глинозем, кремнезем), адсорбционной способностью к нефтетоксикантам в составе отходов, а также

твердостью и прочностью за счет новообразований согласно реакциям:



Обезвреживание экотоксикантов (нефть, нефтепродукты, тяжелые металлы) в процессе известкования отходов основано на консервировании их в диспергированной гидратной извести – сухом порошке, – состоящем из мельчайших гранул или капсул с заключенными в их известковых оболочках токсикантами.

Соединения тяжелых металлов в составе отходов, вследствие повышенной щелочности среды, возникающей при гашении извести, превращаются в нерастворимые в воде гидроксиды металлов и остаются заключенными в капсулированной матрице продукта обезвреживания по схеме:



Безвредность и нейтральность капсулированных нефтепродуктов связаны с ограниченной возможностью выхода их в окружающую природную среду. Жидкие нефтеотходы, заполняющие микропоры оболочки капсулы, способствуют гидрофобизации ее поверхности и, в свою очередь, многократно снижают смачиваемость и воздействие на них водной среды (грунтовых вод, дождевания).

Общий недостаток реагентных технологий химического обезвреживания нефтезагрязненных отходов бурения и нефтедобычи – это зависимость степени обезвреживания экотоксикантов от эффективности перемешивания смеси отходов с реагентами и не абсолютная устойчивость капсул с иммобилизованными токсикантами к атмосферному влиянию и микробному воздействию. Образующийся порошок не обладает абсолютными гидрофобными свойствами и при попадании воды в поровое пространство капсул аборигенная микрофлора постепенно разлагает органические вещества, входящие в их состав, что приво-

дит к вторичному загрязнению окружающей природной среды [1]. Вместе с тем в экологических проектах, связанных с техногенным соприкосновением человека с природой, должно выполняться обязательное условие – в основу промышленного производства должна быть положена технология, наносящая минимальный экологический ущерб окружающей природной среде. Существующие и описанные выше технологии реагентного химического обезвреживания экотоксикантов известкованием отходов бурения и нефтедобычи хотя и имеют определенные недостатки, однако, эти технологии привлекательны своей простотой и быстротой технологического исполнения. В связи с отмеченным, была разработана эмульсионная технология химического обезвреживания отходов ЭКОСАН, лишенная перечисленных недостатков. В основе патентной разработки обезвреживания нефтеотходов [2] были положены приемы надежного консервирования экотоксикантов в минеральной твердой системе образованных известковых гранул, при котором обеспечивается десорбция загрязнителей в окружающую природную среду ниже ПДК. Разработанная эмульсионная технология ЭКОСАН была внедрена в практику НГДУ для санации принадлежащей им территории и обезвреживания нефтешламов и нефтезагрязненных почвогрунтов. Обезвреженные отходы могут быть с успехом использованы для строительства оснований покрытий технологических площадок, дорог или сброшены в отвал без ущерба для окружающей природной среды.

Научной основой разработанной эмульсионной технологии обезвреживания нефтетоксикантов, загрязняющих отходы

бурения и нефтедобычи, является их консервирование в упрочняющейся со временем оболочке в состоянии высокодисперсного раздробления. Высокодисперсное раздробление нефтетоксикантов, нефти (нефтепродуктов), согласно технологии ЭКОСАН достигается эмульгированием их в составе почвогрунтов и нефтешламов до состояния бронированных капель с помощью твердого эмульгатора в технологическом процессе, предшествующему известкованию отходов. Безвредность и нейтральность капсулированных токсикантов как раз и обеспечивается консервированием их в состоянии высокодисперсного раздробления, чем выгодно и отличает эмульсионную технологию обезвреживания от известных технологий обезвреживания отходов методом их известкования. Именно пребывание экотоксикантов в известковой капсуле в состоянии высокодисперсного раздробления является непреодолимым препятствием для выхода их в окружающую природную сре-

ду. Природные эмульсии и эмульсии, получаемые с помощью специальных способов диспергирования, являются полидисперсными с капельками дисперсной фазы различных размеров. Возникающие на поверхности капелек дисперсной фазы защитные поверхностные структуры даже одного и того же эмульгатора образуют эмульсии различной дисперсности [3]. Так, в этой работе представлена микрофотография (рис. 1) эмульсий вазелинового масла, стабилизированных одним и тем же эмульгатором – оксидом алюминия ($D = 6-40 \mu$) в 10 % мас. водной суспензии: а) чистое масло – вода; б) в присутствии в масле 0.001 % мас. олеиновой кислоты; в) содержащей то же количество кислоты в масле и хлорида алюминия в водной фазе в концентрации 0.01 N. Как видно, средний размер капель эмульсий последовательно уменьшается с 1.5-2.0 мм до 0.5-1.0 мм и далее до 0.05-0.1 мм.

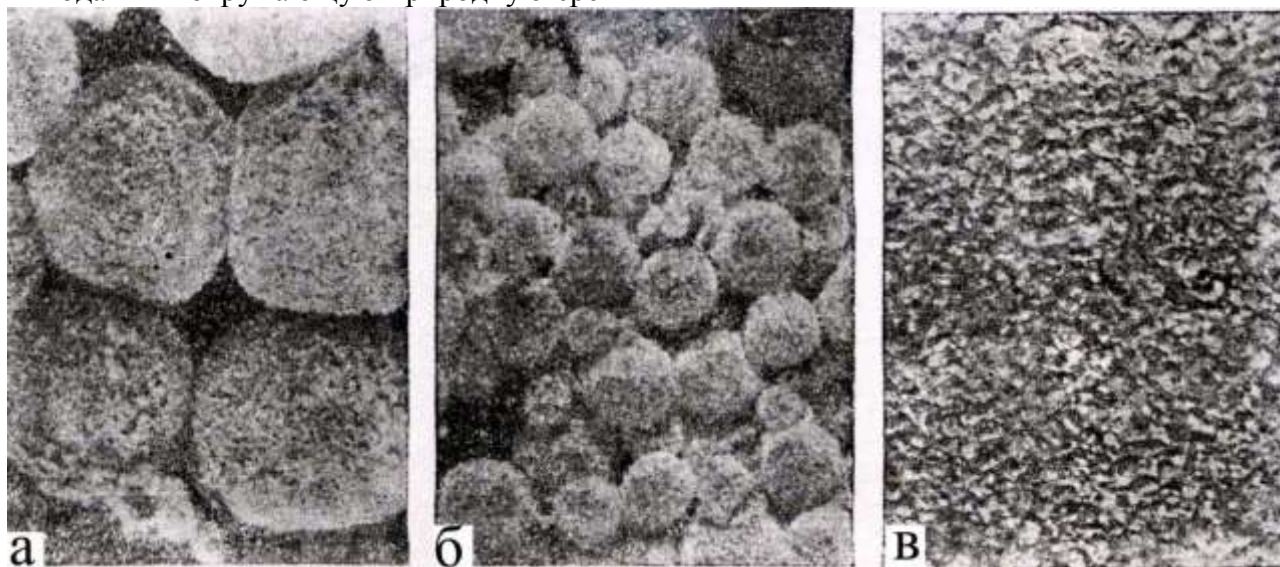


Рис.1. Дисперсность эмульсий вазелинового масла в воде, стабилизированных Al_2O_3 (10х): а – масло–вода; б – масло+0.001 мас.% $C_{17}H_{33}COOH$ –вода; в – масло + 0.001 мас. % $C_{17}H_{33}COOH$ – 0.01 N водный раствор $AlCl_3$.

Измерения прочности межфазных слоёв показали, что значения величины предельного напряжения сдвига, соответствующие этим трем случаям стабилизации, составляют 0.008; 0.0015 и 9.8 дин/см, причем в последнем случае очень большой избыточный запас прочности обеспечивает

практически бесконечную устойчивость эмульсий - в ряде случаев они сохранялись без заметных изменений в течение двухмесячного периода наблюдения. Толщина защитных покрытий при этом снижалась с 6-8 слоёв рыхлоупакованных частиц (а) до одного сильно структурированного слоя

(в). Из этого следует, что не только дисперсность эмульсий, но и их устойчивость непосредственно определяются механическими свойствами защитных оболочек, возникающих в форме коагуляционных структур на границе раздела фаз [4]. Сущность такого влияния сводится к тому, что происходящая по завершении диспергирования коалесценция образующихся капель масляной фазы (приводящая к увеличению их размеров) задерживается на разных стадиях в зависимости от того, насколько выражена «бронирующая» способность эмульгатора, обусловленная прочностью структуры стабилизирующей оболочки. Высокодисперсные эмульсии (1 мкм или ниже) могут быть получены только при использовании в качестве эмульгаторов ПАВ, сильно понижающих поверхностное натяжение поверхности раздела фаз, образующих эмульсии. Используя эти особенности в свойствах твердых эмульгаторов, можно в широких пределах регулировать как устойчивость и тип эмульсий, так и их дисперсность. Обозначенные особенности исполь-

зования эмульгаторов для получения высокодисперсных эмульсий были положены в основу разработанной эмульсионной технологии обезвреживания отходов ЭКО-САН, которая состоит из стадии эмульгирования нефтетоксикантов в составе отхода с получением суспензионно-эмульсионной системы и последующей стадии известкования её с консервированием нефтетоксикантов в известковой матрице в состоянии высокодисперсного раздробления. При этом токсиканты отходов в процессе известкования капсулируют с обеспечением их безвредности.

Эффективность обезвреживания отходов оценивали по показателям загрязненности водной вытяжки из продуктов обезвреживания. Было установлено, что в оптимальных условиях обезвреживания отходов при использовании технологии ЭКО-САН показатели водной вытяжки соответствуют санитарным нормам: pH 8.5; отсутствие соединений тяжелых металлов; отсутствие нефти (нефтепродуктов).

ЛИТЕРАТУРА

1. Бельков В.М. Методы, технологии и концепции утилизации углеродсодержащих промышленных и бытовых отходов. // Химическая промышленность. 2000. № 11. С. 8-25.
2. Гасанов К.С., Абдуллаев Ф.З. Сорбент для обезвреживания нефтезагрязненных почвогрунтов. Заявка на Евразийский патент. № 201001673/26 от 05.11. 2010.
3. Таубман А.Е., Корецкий А.Ф. О дисперсности и устойчивости эмульсий, стабилизированных твердыми эмульгаторами. // ДАН СССР. 1961. т. 140. № 5. С. 1128-131.
4. Ребиндер П.А. Современные проблемы коллоидной химии. // Коллоид. жур., 1958. 20. № 5. С. 527-538.

QAZMA VƏ NEFTÇIXARMA TULLANTILARI İLƏ ÇİRKƏNMIŞ TORPAQ QRUNTLARIN VƏ NEFTŞLAMLARININ EMALİ VƏ ZƏRƏRSİZLƏŞDİRİLMƏSİ

Q.S.Həsənov, F.Z.Abdullayev, V.Q.Vəliyev, A.F.Abdullayev, V.Q.Vəliyev, İ.Ə.İsmayılov

Qazma və neftçixarma tullantılarının zərərsizləşdirmə prosesinin EKOSAN emulsiya - texnologiyası işlənməsi haqqında məlumat verilmişdir. İşlənmiş texnologiyanın elmi əsasını tullantıların tərkibində ekotoksikantların parçalanaraq yüksək dispersləşmə vəziyyətində zaman keçdikcə qabığın möhkəmlənməsi ilə müşaiət olunan konservləşdirilməsi təşkil edir.

Açar sözlər: tullantılarının zərərsizləşdirməsi, ekotoksikantlar, neftşamları, emulsiya

**PROCESSING AND RENDERING OF OIL SLIMES AND SOILS HARMLESS
CONTAMINATED WITH DRILLING AND OIL PRODUCTION WASTE**

K.S.Hasanov, F.Z.Abdullayev, V.K.Valiyev, A.F.Abdullayev, A.V.Valiyev, I.A.Ismaylov

It is reported about the development of emulsion technology of neutralization of ECOSAN drilling and oil production waste. The scientific basis of the developed technology is the preservation of ecotoxicants as part of wastes with the time-hardened shell in a state of high-dispersed fragmentation.

Keywords: rendering waste harmless, exotoxins, oil sludge, emulsion.

Поступила в редакцию 17.06.2012.