

Очистка и переработка отходов

УДК 504.2:69:625.855.3

Орфанова М.М., канд. техн. наук*Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу
вул. Карпатська, 15, 76019 Івано-Франківськ, Україна, e-mail: orfanova@rambler.ru*

Використання нафтошламів у дорожnobудівельних матеріалах

Розглянуто негативний вплив на навколишнє середовище нафтошламівих амбарів, основним компонентом яких є нафтошлами та нафтові емульсії. Розглянуто причини складності утилізації нафтошламів. Зроблено аналіз напрямків використання нафтошламів у композиціях для покриття доріг у дорожньому будівництві. Показано можливість використання нафтошламів у асфальтобетонних сумішах для отримання мінерального порошку. Показано перспективність застосування методу механоактивації для регулювання властивостей отриманого мінерального порошку за рахунок змінення режимів механохімічної обробки компонентів порошку. Запропоновано композиційну суміш, яка складається з піску та нафтошламу. Розглянуто технологічну схему переробки нафтошламів на мінеральний порошок. Для промислового впровадження розробленої технології пропонується використання установки струминного помелу. *Бібл. 8.*

Ключові слова: утилізація нафтошламів, мінеральний порошок, механоактивація, дорожnobудівельний матеріал.

Актуальність проблеми

Нафтошлами є найбільш поширеними відходами нафтогазової промисловості. Вони утворюються у значній кількості на різних стадіях виробництва. Найбільша їх кількість утворюється у процесах нафтовидобутку та нафтопідготовки.

Нафтошлам — це система, яка складається з двох взаємонерозчинних рідин (води та вуглеводнів) та твердої фази у вигляді мінеральних домішок з адсорбованими твердими вуглеводнями. Їх склад залежить від технологічного процесу нафтогазового виробництва, у якому вони утворюються. Як правило, нафтошлами містять у середньому 10–50 % нафто-

продуктів, 30–80 % води та 1–46 % твердих мінеральних домішок [1].

Як правило, нагромадження відходів відбувається в амбарах-відстійниках та шламoxовищах. Тривале зберігання відходів призводить до забруднення ґрунтів та водоносних горизонтів внаслідок інфільтраційних процесів, а також атмосферного повітря внаслідок випаровування легких фракцій вуглеводнів з поверхні амбарів.

Основну частину легкої фракції нафтошламів складають токсичні вуглеводні C_5-C_{11} , які довго зберігаються у ґрунті. Більш важкі вуглеводні $C_{12}-C_{20}$ внаслідок невисоких температур застигають в умовах земної поверхні перехо-

дять у твердий стан та колють усі пори та канали у ґрунті. Смолисто-асфальтенові компоненти доповнюють колючість у верхньому гумусовому шарі. Такі процеси призводять до погіршення екології у районах нафтовидобутку та нафтопереробки та вимагають зменшення антропогенного навантаження на екосистеми.

Неоднорідність компонентного складу нафтошламів, наявність значного вмісту механічних домішок, а також стійкість утворених при зберіганні відходів нафтових емульсій ускладнюють можливість переробки відходів.

Таким чином, пошук оптимальних напрямків утилізації та переробки нафтошламів є актуальною проблемою нафтогазової промисловості.

Аналіз публікацій

У процесі тривалого зберігання нафтошламів відбувається природне перемішування та відстоювання відходів, концентрування осаду та утворення трьох основних шарів [1, 2]: верхній — стійка нафтова емульсія з водою; середній — забруднена вуглеводнями та завислими механічними частинками мінералізована вода; нижній — придонний шар із вмістом нафтових вуглеводнів до 65 %, а також донного осаду, який містить до 70 % твердої фази, проसоченої нафтопродуктами (до 5–44 %) та водою (до 25 %).

Органічна частина шойно утворених відходів за фракційним складом наближається до товарної нафти; легка вуглеводнева частина нафтових фракцій з часом випаровується, збільшується концентрація важких фракцій, а нафтошлами переходять до стану стійкої емульсії [1]. Донний осад є високомолекулярними сполуками (парафіни, смоли, асфальтени), сорбованими на механічних домішках (глина, пісок, сіль, вапняк, оксиди алюмінію та заліза тощо).

Фізико-хімічні властивості нафтошламів дозволяють вважати можливим їх використання як добавок до композицій покриття доріг у дорожньому будівництві [2–6]. При цьому нафтошлами використовуються як компонент, який дозволяє покращити якість асфальтобетонних сумішей: підвищити міцність та знизити водопоглинання. При цьому вартість дорожнього покриття зменшується [2].

Основними компонентами суміші для покриття доріг є щебінь або гравій, природний або подрібнений пісок, нафтовий бітум та мінеральний порошок. Для виготовлення мінеральних порошоків використовують карбонатні гірські породи, цемент низької активності та порошок-

подібні відходи промисловості. Мінеральний порошок може бути активований та неактивованим. Для активації використовують нафтові бітуми, смоли, мазут нафтовий, дизельне паливо, суміш поверхнево-активних речовин з в'язкими нафтовими бітумами, а також інші матеріали або їх суміші з бітумом.

Результати досліджень із застарілими нафтошламами, які є окисленими низькопластичними бітумами, показали можливість їх використання у підготовці асфальтобетону [3].

Для приготування асфальтобетонної суміші використовують підігрітий мінеральний компонент та нафтошлам, спінений при температурі 80–95 °С, який містить 8–10 % (мас.) води [4]. Також нафтошлам вводять до бітуму, нагрітого до 140–150 °С у кількості 18–20 % від маси бітуму [4].

Існує спосіб отримання мінерального порошку для асфальтобетонної суміші з важкого вакуумного гудрону, отриманого в результаті обробки застарілих нафтовмісних відходів — нафтошламів з амбарів [5].

Таким чином, нафтошлами можна розглянути як матеріал для переробки на добавку до композицій покриття доріг у дорожньому будівництві, у тому числі для одержання активованих мінеральних порошоків. Для переробки нафтошламів на компонент суміші для дорожнього будівництва існують напрямки з різними технологічними та технічними рішеннями.

Мета та постановка задачі

Нами пропонується використання методу механоактивації речовин. Відомо, що тонке диспергування мінеральної речовини завжди супроводжується зміненням фізичного стану та хімічних властивостей подрібненого матеріалу [7]. Порушення суцільності матеріалу призводить до збільшення вільної поверхні, спричиняє утворення точкових дефектів, лінійних дислокацій, які характеризуються запасом надлишкової енергії. Це призводить до зміни термодинамічних характеристик та реакційної здатності речовини.

Завдяки надтонкому помелу в умовах дії механічних сил відходи із вмістом кварцу набувають в'язучих властивостей, що дозволяє використовувати їх для приготування спеціальних цементних сумішей. Цементні суміші з використанням одержаних матеріалів характеризуються високою активністю, що прискорює хімічні реакції між твердими та між твердими та рідкими компонентами, що зменшує час проведення технологічного процесу.

При проведенні досліджень для можливості регулювання властивостей добавок до композицій був застосований метод механічної активації речовин, оскільки під дією механічної активації речовини змінюють свою реакційну здатність, хімічний склад та структуру [6, 8]. Метою досліджень є пошук оптимального варіанту застосування нафтошламів як добавок до композицій для дорожнього будівництва. Одержана суміш після механоактиваційної обробки компонентів за своїми характеристиками та властивостями має задовільняти нормам відповідних стандартів щодо зернового складу, вмісту глини, набухання, вологості та зчепленню з бітумом.

Для одержання композицій (сумішей) для асфальтобетону необхідно змішувати бітум з цементом та водою у певних пропорціях. Моделлю бітуму в даному дослідженні були активовані нафтошлами, моделями мінеральних компонентів — пісок звичайний, цемент-некондиція, вапняк та відходи виробництва аеросилу. Мінеральні компоненти також піддавалися дії механоактивації.

В експериментах з одержання сумішей з оптимальними характеристиками змінювалися такі параметри: пропорції мінеральної та органічної частини; час експозиції механоактивації; тип нафтошламу (емульсія, нафтошлам, донний осад); тип мінерального компоненту (пісок, цемент, вапняк, аеросил).

Дослідження проводилися у таких напрямках: 1) механоактивація насиченого нафтошламу з додаванням неактивованого мінерального компоненту; 2) механоактивація мінерального компоненту з додаванням неактивованого нафтошламу; 3) механоактивація нафтошламу та мінеральної частини окремо з наступним об'єднанням їх у суміш; 4) механоактивація суміші нафтошламу з мінеральними компонентами.

Досліди проводилися наступним чином. Після механоактивації мінеральна та органічна частини з'єднувалися у суміш та витримувалися у відкритих емностях протягом 30 діб при поточному контролі за вологістю, набуханням, втратами при нагріванні, сипучістю, кольором та релаксаційними процесами. Режими активації компонентів становили від 1 до 6 хв. Також змінювалося співвідношення компонентів у суміші мінеральна частина — нафтошлам.

Аналіз результатів досліджень

Перший напрям. Активовану при різних експозиціях пробу нафтошламу змішували по чергово з кожним компонентом мінеральної неактивованої добавки у різних пропорціях та за-

лишали впродовж 10 діб у воді для визначення набухання. Після цього визначали гомогенність, вологість, втрату ваги при нагріванні, фіксували зміну кольору та релаксаційні процеси у композиціях.

За результатами досліджень найбільш оптимальним варіантом були обрані суміші з піском звичайним у співвідношенні нафтошлам : пісок = 1 : 1. Результати досліджень показали, що після 10-добової витримки у відкритому стакані під дією атмосферних агентів релаксаційних процесів не зафіксовано, набухання відсутнє, зміни кольору незначні, гомогенність не порушилася. При прожарюванні втрати складали не більше 0,9 %, частково за рахунок випаровування сорбційної води.

Другий напрям. Найбільш результативний та економічний варіант був одержаний для композиції нафтошлам — активований пісок у співвідношенні компонентів 1 : 1. Відсутні релаксаційні процеси, не порушувалася гомогенність суміші, набухання не спостерігалось. Втрати при прожарюванні становили не більше 3,4 % за рахунок сорбційної води.

Третій напрям. Отримані результати мало відрізнялися від результатів досліджень по першому та другому напрямам, але енергетичні затрати у даному випадку в 2 рази перевищують затрати при проведенні досліджень у попередніх напрямках.

Четвертий напрям. Отримані результати незначно відрізнялися від характеристики композицій без активації компонентів.

Таким чином, одержані результати показують, що композиційна суміш, яка складається з піску та нафтошламу при співвідношенні компонентів 1 : 1, при активації одного з компонентів задовольняє вимогам до добавок, що використовуються у рецептурі сумішей для покриття доріг. Усі композиції даного типу характеризуються такими показниками: релаксаційні процеси відсутні; набухання відсутнє; зміна кольору незначна; гомогенність не порушується; суміш не горить; при прожарюванні втрати складали не більше 0,9 %; зерновий склад компоненту в межах норм.

Відповідність вимогам державних стандартів підтверджена результатами експертизи центральної випробувальної лабораторії Івано-Франківського обласного дорожнього управління.

Результати лабораторних досліджень переробки нафтошламів на мінеральний порошок показали, що обробці можна піддавати один компонент суміші — пісок. Отримані результати дають змогу визначити основні вимоги до обладнання для реалізації практичного впровадження розробленого методу переробки нафто-

шламів. Обладнання має забезпечити одержання подрібненого піску з розміром частинок менш 0,071 мм до 70 %.

Для технічного рішення поставленої задачі рекомендується установка зі струминного помелу УСП-400, яка розроблялася саме з метою тонкого подрібнення піску та інших абразивних та неабразивних матеріалів з ефектом механоактивації для регулювання фізико-хімічних властивостей тампонажних розчинів. Установка працює на стисненому повітрі при тиску 6–8 атм.

Принципова схема переробки нафтошламів на мінеральний порошок складається з таких основних етапів. Подрібнення піску та його змішування з нафтошламом у пропорціях 1 : 1. Вихідний пісок з емності, де він зберігається, подається на установку УСП-400, де відбувається його подрібнення. Після подрібнення відбувається розвантаження піску у спеціальну емність, з якої він надходить у змішувач через дозатор. Нафтошлами із спеціальних емностей для їх зберігання також через дозатор надходять у змішувач. У змішувачі відбувається змішування підготовленого піску та нафтошламів у відповідних пропорціях. Отриманий мінеральний порошок розвантажуються у тару та відправляється споживачам.

Результати проведеного комплексу лабораторних досліджень та висновок Івано-Франківського обласного дорожнього управління отриманого мінерального порошку вимогам стандартів дають підставу для розробки практичної реалізації розробленого методу.

За попередніми розрахунками собівартість 1 т отриманого порошку суттєво нижча за собівартість виробництва сучасних аналогічних матеріалів. Тому можна вважати, що переробка нафтошламів на мінеральний порошок для дорожнього будівництва з використанням методу механоактивації є економічно ефективною.

Висновки

Проведені дослідження показують ефективність запропонованого методу утилізації нафтошламів як добавок до композиційних сумішей для дорожнього будівництва [8]. Проведений комплекс досліджень з отримання мінерального порошку на основі нафтошламів

із значним вмістом механічних домішок та механоактивованого піску свідчить про таке:

1) механоактиваційна обробка піску сприяє збільшенню фракції менш 0,071 мм, показник пористості збільшується із збільшенням кількості піску в порошок;

2) збільшення питомої поверхні піску після його механоактиваційної обробки сприяє зменшенню показника набухання з бітумом;

3) значення показника бітумоємності збільшується після активації піску при збільшенні його вмісту у мінеральному порошок.

Список літератури

1. Фердман В.М. Комплексная технология утилизации промышленных нефтешламов : Автореф. дис. ... канд. техн. наук. — Уфа, 2002. — 24 с.
2. Мазлова Е.А., Мещеряков С.В. Проблемы утилизации нефтешламов и способы их переработки. — М. : Ноосфера, 2001. — 56 с.
3. Гарвиллов М.М. Перспективные способы применения застарелых нефтесодержащих отходов для получения компонентов асфальтобетона // Материалы докладов на XVIII Всероссийском конгрессе «Экология и здоровье человека» (8–10.10.13, Самара) // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. — 2013. — Т. 15, № 3. — С. 1749–1752.
4. Пат. 2110496 РФ, МПК⁶ С 04 В 26/26. Способ приготовления асфальтобетонной смеси / Р.Е. Шпербер, А.Т.Сухоруков, Е.Р.Шпербер, Ф.Р. Шпербер // Способ приготовления асфальтобетонной смеси. — Опубл. 10.05.98.
5. Пат. 2515277 РФ, МПК С 04 В 26/26, С 04 В 20/02, С 04 В 11/20. Минеральный порошок для асфальтобетонной смеси / В.Ю.Пивсаев, П.Е. Красников, М.С.Кузнецова, В.В.Ермаков, А.А. Пименов, Д.Е. Быков. — Опубл. 10.05.14.
6. Ковалев Я.Н., Бусел А.В., Кравченко С.Е. Механохимические методы активации компонентов дорожных композиционных материалов // Обработка дисперсных материалов и сред. — Вып. 12. — С. 178–179.
7. Молчанов В.И., Селезнева О.Г., Жирнов Е.Н. Активация минералов при измельчении. — М. : Недра, 1988. — 208 с.
8. Орфанова М.М. Получение минерального порошка на основе нефтешламов для дорожного строительства // Труды XIV Междунар. науч.-практ. конф. «Экология и здоровье человека. Охрана воздушного и водного бассейнов. Утилизация отходов» (Шелкино, 5–9 июня 2006 г.). — Харьков : УкрНТЦ «Энергосталь», 2006. — Т. 2. — С. 379–382.

Надійшла до редакції 09.09.14

Орфанова М.М., канд. техн. наук

Ивано-Франковский национальный технический университет нефти и газа
ул. Карпатская, 15, 76019 Ивано-Франковск, Украина, e-mail: orfanova@rambler.ru

Использование нефтешламов в дорожностроительных материалах

Рассмотрено негативное влияние на окружающую среду нефтешламовых амбаров, основным компонентом которых являются нефтешламы и нефтяные эмульсии. Рассмотрены причины сложности утилизации нефтешламов. Проведен анализ направлений использования нефтешламов в композициях для покрытия дорог в дорожном строительстве. Показана возможность использования нефтешламов в асфальтобетонных смесях для получения минерального порошка. Показана перспективность применения метода механоактивации для регуляции свойств полученного минерального порошка за счет изменения режимов механохимической обработки компонентов порошка. Предложена композиционная смесь, которая состоит из песка и нефтешламов. Рассматривается технологическая схема переработки нефтешламов на минеральный порошок. Для промышленного внедрения разработанной технологии предлагается использование установки струйного помола. *Библ. 8.*

Ключевые слова: утилизация нефтешлама, минеральный порошок, механоактивация, дорожностроительный материал.

Orfanova M.M., Candidate of Technical Science

Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas
15, Karpatska Str., 76019 Ivano-Frankivsk, Ukraine, e-mail: orfanova@rambler.ru

Usage of Oil Sludge in Road-Building Materials

The article is dedicated to the investigation of the negative influence of oil sludge waste pits on the environment. The analysis of oil sludge usage trends in road topping composition in the field of road construction is carried out. The possibility of oil sludge usage in the bitumen-concrete mixture in order to get the mineral filler is shown. Also, the prospective of mechanical activation method application for the properties regulation of the obtained mineral filler as a result of changing the mechanochemical processing modes of mineral filler components is proved. The author suggests composite mixture that consists of sand and oil sludge. Technological scheme for the conversion of oil sludge into mineral filler is analyzed in the article. Besides, the usage of air-pressure mill is recommended for the industrial introduction of the developed technology. *Bibl. 8.*

Key words: utilization, oil sludge, mineral filler, mechanical activation, road-building materials.

References

1. Ferdman V.M. Kompleksnaja tehnologija utilizacii promyslovyh nefteshlamov [Complex Technology of Utilization of Industrial Oil Sludge : Avtoref. dis. ... cand. tehn. nauk. Ufa, 2002, 24 p. (Rus.)
2. Mazlova E.A., Meshherjakov S.V. Problemy utilizacii nefteshlamov i sposoby ih pererabotki [Problems of Utilization of Oil Sludge and Ways of Their Treatmade]. Moscow : Noosfera, 2001, 56 p. (Rus.)
3. Garvilov M.M. Perspektivnye sposoby primenenija zastarelyh neftesoderzhashhih othodov dlja poluchenija komponentov asfal'tobetona [Perspective Methods of Application of Old Petrocontaining Waste for Receiving Components of Asphalt Concrete]. Materialy dokladov na XVIII Vserossijskom kongresse «Jekologija i zdorov'e cheloveka» (8–10.10.13, Samara). – *Izvestija Samar-skogo nauchnogo centra Rossijskoj akademii nauk*, 2013, 15 (3), pp. 1749–1752. (Rus.)
4. Pat. 2110496 RU MKI C 04 B 26/26. Sposob prigotovlenija asfal'tobetonnoj smesi [Way of preparation of asphalt concrete mix] / Shperber R.E., Suhorukov A.T., Shperber E.R., Shperber F.R. Opubl. 10.05.98. (Rus.)

5. Pat. 2515277 RU МПК С 04 В 26/26, С 04 В 20/02, С 04 В1 11/20. Mineral'nyj poroshok dlja asfal'tobetonnoj smesi. [Mineral powder for asphalt concrete mix], Pivsaev V.Ju., Krasnikov P.E., Kuznecova M.S., Ermakov V.V., Pimenov A.A., Bykov D.E. Opubl. 10.05.14. (Rus.)
6. Kovalev Ya.N., Busel A.V., Kravchenko S.E. Mehanohimicheskie metody aktivacii komponentov dorozhnyh kompozicionnyh materialov [Mechanochemical methods of activation of components of road composite materials. *Obrabotka dispersnyh materialov i sred.*, Odessa, 2002, iss. 12, pp. 178–179. (Rus.)
7. Molchanov V.I., Seleznjova O.G., Zhirnov E.N. Aktivacija mineralov pri izmel'chenii [Activation of Minerals by Crushing. Moscow : Nedra, 1988, 208 p. (Rus.)
8. Orfanova M.M. Poluchenie mineral'nogo poroshka na osnove nefteshlamov dlja dorozhnogo stroitel'stva [Receiving mineral powder on the basis of oil slimes for road construction]. *Trudy 14 Mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoj konferencii «Jekologija i zdorov'e cheloveka. Ohrana vozdushnogo i vodnogo bassejnov. Utilizacija othodov»*, (Schelkino, 5–9 chervnja 2006 r.). Kharkov : UkrNTC «Jenergo-stal'», 2006, 2, pp. 379–382. (Rus.)

Received September 9, 2014

Сводный каталог периодических изданий, выпускаемых академиями наук — членами МААН

Каталог создан после принятия Советом Международной ассоциации академий наук решения о поддержке инициативы Совета по книгоизданию при МААН о создании совместного подписного каталога научных периодических изданий Академий наук и организаций — членов МААН.

Цель создания каталога — улучшение коммуникаций и обмена научной информацией между учеными и создание льготных условий для подписчиков, издателей и редакций научных изданий.

По вопросам организации подписки, оформления заказов и обработки подписной документации обращайтесь по адресам:

в Украине

Агентство «Укринформнаука»
ул. Владимирская, 54, комн. 144
Киев-30, 01601
тел. / факс +38 (044) 239-64-57
моб. +38 (050) 154-77-83
E-mail: innovation@nas.gov.ua

в России

Компания «Информнаука»
вед. специалист
Перова Ольга Александровна
тел.: 8(495) 787 38 73
факс: 8(499) 152 54 81
e-mail: perova@viniti.ru