

А. М. Ермеев, А. А. Елпидинский

ОБЗОР МЕТОДОВ РАЗДЕЛЕНИЯ ВОДОСОДЕРЖАЩИХ СМЕСЕЙ ПУТЁМ ИХ ЗАМОРАЖИВАНИЯ И ОТТАИВАНИЯ

Ключевые слова: нефть, нефтешлам, активный ил, деэмульгирование, замораживание, криодеэмульсация.

В статье представлен обзор способов применения низких температур в процессе обезвоживания различных водосодержащих смесей. Показана универсальность криодеэмульсационного метода как способа отделения воды из смесей различной природы. Указаны достоинства и недостатки представленных аппаратных схем.

Keywords: oil, oil sludge, active sludge, demulsification, freezing, cryodemulsification.

This paper presents an overview of how the use of low temperatures in the dewatering of various water-containing mixtures. Shows the versatility of the cryodemulsification method as a method of separating water from mixtures of different nature. Listed the advantages and disadvantages of the submitted hardware circuits.

Введение

Одной из первоочередных задач, направленной на сокращение негативного воздействия отходов на окружающую среду и улучшение ресурсообеспечения экономики, является переработка и обезвреживание ряда видов твердых отходов, а также отходов, улавливаемых средозащитными сооружениями в процессе очистки сбросов в водные объекты и выбросов в атмосферу. Практически все эти отходы являются токсичными, но их ресурсная ценность подтверждена технико-экономическими исследованиями и практическими результатами, полученными на основе их опытной переработки [1].

Особую проблему утилизации отходов сточных вод представляют собой водосодержащие смеси (шламы), которые имеют различную природу и содержат множество различных компонентов. Наличие в шламах связанной воды сильно усложняет хранение шламов на полигонах, а также препятствует использованию неводной составляющей шламов в качестве строительного материала, удобрения и даже топлива.

Рассмотрим некоторые виды водосодержащих смесей:

- нефтешлам с нефтешламонакопителей
- водонефтяная эмульсия, т.н «шоколадный мусс», скапливающийся на берегу водоёмов, в результате разливов нефти
- избыточный активный ил водоочистных систем
- шлам водоочистных систем предприятий органического синтеза

Нефтешламы образуются при строительстве нефтяных и газовых скважин, промысловой эксплуатации месторождений, обезвоживании нефтяных эмульсий, очистке сточных вод, содержащих нефтепродукты, а также при чистке резервуаров и другого оборудования. Нефтяные шламы по составу чрезвычайно разнообразны и представляют собой сложные системы, состоящие из нефтепродуктов, воды и минеральной части (песок, глина, ил и т.д.), соотношение которых колеблется в очень широких пределах. Состав нефтешламов может существенно различаться, т.к.

зависит от типа перерабатываемого сырья, схем переработки, оборудования, типа коагулянта и других факторов. В среднем, состав нефтешламов представляет собой (по массе) 10 – 56% нефтепродуктов, 30 – 85% воды, 1,3 – 46% твердых примесей.

Накопление нефтешламов, как правило, осуществляется на специально отведенных для этого площадках или в бункерах без какой-либо сортировки или классификации. Анализ существующего положения показал, что на данный момент основная часть образующихся нефтезагрязнённых отходов размещается в шламонакопителях нефтяных амбаров.

В шламонакопителях происходят естественные процессы – накопление атмосферных осадков, развитие микроорганизмов, протекание окислительных и других процессов. Происходит т.н «старение» нефтешлама. Поэтому, нефтяной шлам, хранящийся в шламонакопителях в течение нескольких лет, отличается по составу и свойствам от нефтяного шлама очистных сооружений [1].

Нефть и нефтепродукты (бензин, дизельное топливо, мазут, керосин, масла и т.п.) попадают в водоемы различными путями: с ливневыми и тальми водами, при авариях на морских и речных нефтеналивных танкерах или трубопроводах, сбросе промышленных сточных вод и т.п. По оценкам специалистов ежегодно в мировой океан попадает примерно 10 млн. т. нефти и нефтепродуктов. Непомерно велико количество отходов нефтепродуктов скапливающихся на промышленных объектах, которые, соответственно, становятся постоянно действующими источниками вторичного загрязнения [2].

Схожим с нефтешламами по трудности водоотделения и агрегатному состоянию является избыточный ил, без которого не могут работать классические очистные сооружения биологической очистки.

Активный ил представляет собой биомассу микроорганизмов и макроорганизмов, преимущественно гетеротрофного типа, которая питается органическими веществами, растет и биохимически окисляет растворенные в сточных водах органические вещества кислородом воздуха

до углекислого газа и воды. Избыток разросшегося активного ила требует вывоза с предприятий очистки и утилизации на полигонах для окончательной осушки и хранения. Отсутствие предварительного обезвоживания ведёт к долговременной сушке и излишнему занятию земельных площадей. Помимо этого, избыточное обводнение утилизируемого илового шлама приводит к ухудшению экологической обстановки на полигонах и их окрестностях, из-за развития в осушаемом иле патогенных микроорганизмов. Переработанный активный ил может использоваться в сельском хозяйстве в качестве удобрения, что обусловлено достаточно большим содержанием в нем биогенных элементов: азота, фосфора, меди, молибдена, цинка [3].

Методы обезвоживания активного ила и водонефтяных смесей весьма схожи. Широко применяются флотация, фильтрация, нагревание, электрофлотация, флокуляция (отстаивание), а также, введение в разделяемую массу реагентов (химический метод). Наиболее перспективным методом обезвоживания как нефтешлама, так и активного ила признано центрифугирование. Однако, применение центрифуг связано с большими материальными затратами на их обслуживание и ремонт.

Одним из наименее распространённых и малоизученных способов разделения водосодержащих эмульсий является эффект отделения воды вымораживанием её из эмульсионной среды.

Тематикой данной статьи является обзор методов применения криодеэмульсационного эффекта как способа интенсификации разделения водосодержащих смесей различной природы.

Лабораторное изучение криодеэмульсационного эффекта

Примером отечественной разработки данной темы является совместная работа кафедры микробиологии КФУ и ОАО «Казаньоргсинтез». В этой работе исследуется влияние эффектов замораживания и оттаивания шлама предприятия органического синтеза в процессах последующего биологического обезвреживания данного отхода.

Обнаружено, что замораживание и оттаивание вызывает дестабилизацию структуры шлама, которая проявляется в ускорении его обезвоживания, что определяется при центрифугировании, а также приводит к повышению респираторной активности микрофлоры и не изменяет токсикологических характеристик водной фазы шлама.

Обезвоженный шлам пригоден для агротехнической обработки и перевода в состояние рыхлого твёрдого субстрата, что делает его доступным для дальнейшего биологического обезвреживания.

За 20 минут центрифугирования от исходного шлама отделяется вода в количестве 28 % по массе, тогда как от шлама после замораживания и оттаивания – более 39 % [4].

Безаппаратные методы разделения

С технологической точки зрения, наиболее простым криодеэмульсационным методом является использование природных циклов замораживания и оттаивания, связанных с сезонными колебаниями температур.

Одним из таких способов является распределение шлама слоем на прочном водонепроницаемом основании при температуре окружающей среды ниже точки замерзания шлама. Выдерживание шлама производится до его полного замораживания, после чего следует укрытие поверхности замёрзшего шлама слоем растительных отходов. Так шлам выдерживается до полного оттаивания и изменения его структуры. Затем следует внесение удобрений поверх слоя растительных отходов, перемешивание шлама с удобрениями и растительными отходами, повторное укрытие полученной смеси слоем растительных отходов, и выдерживание смеси до приемлемого уровня токсичности. Дальнейшая переработка производится по необходимости. [5]

Другой способ переработки нефтешламов заключается в смешивании с недопалом, или шламом ХВО, или с обожженной размолотой товарной известью в соотношении 1:1-2 соответственно. Затем следует послойное промораживание и оттаивание в естественных условиях. В обезвоженную после промораживания и оттаивания смесь добавляют частично обезвоженную глину или буровой шлам в соотношении 1:0,5. Таким образом достигается получение изолирующего материала, применяемого при захоронении твердых бытовых отходов (ТБО) и токсичных промышленных отходов 3- и 4-го класса опасности [6].

Аппаратные криодеэмульсационные схемы

Ниже будут приведены аппаратные схемы применяющие криодеэмульсационный эффект, позволяющие произвести обработку в любое время года.

Одним из таких следует упомянуть устройство для криогенного промораживания грунта с целью его дальнейшего съёма и утилизации (рис. 1). Оно предназначено для замораживания грунта, загрязненного нефтепродуктами, пожаро-, взрывоопасными, ядовитыми и химически агрессивными веществами. Устройство содержит транспортное средство с емкостью, заполненной хладагентом, коллектор для подвода хладагента к камерам охлаждения, которые выполнены в виде теплоизолированного короба, обращенного открытой частью к замораживаемой поверхности и содержащей колесные пары. Каждая из камер имеет установленный в ее полости коллектор для распыления хладагента, а стенки каждой камеры образуют замкнутый объем для циркуляции газов хладагента. Таким образом, обеспечивается максимально быстрое промораживание загрязненного слоя грунта любой площади, а также минимально необходимый расход дорогостоящего хладагента [7].

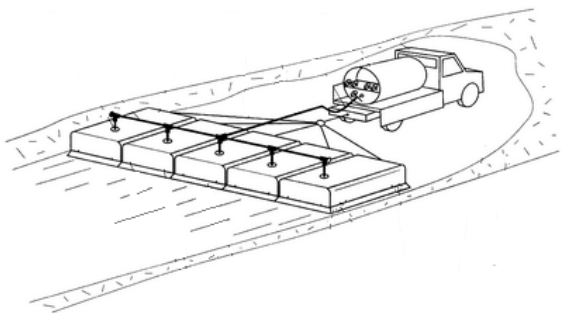


Рис. 1 - Устройство для криогенного промораживания грунта

Однако, использование этого устройства основано на охлаждающей силе испаряющегося газа, следовательно обрабатываемый объем загрязнённого грунта напрямую зависит от ёмкости баков заполненных жидким хладагентом. Также использовать данное устройство можно лишь на ровных, свободных от крупных камней и других предметов, площадках.

Когда отсутствует необходимость промораживания грунта прямо на месте его загрязнения, то есть приведения агрессивной его составляющей в неактивное состояние, возможно использование стационарных аппаратных методов разделения.

Стационарные аппаратные методы

Японскими учёными предложена схема стационарного водоотделителя избыточного ила, действие которого основано на его обезвоживании путём замораживания в морозильной камере (рис 2).

Избыток ила, полученный с биологической обработки загрязнённых сточных вод через воронку 4 направляют в кожух 6 с помощью конвейера 5, где избыточный ил медленно замораживается в морозильнике 1, в котором температура поддерживается на уровне минус 10⁰С или ниже. В результате этого разрушаются ткани микроорганизмов, присутствующих в шламе. Затем осадок дополнительно охлаждают в морозильнике 2, температура в котором поддерживается на уровне минус 40⁰С, что снижает температуру льда в шламе приблизительно до минус 30⁰С или ниже. При этом денатурируется белковая составляющая микроорганизмов. Затем замороженный шлам направляется на оттаивание в теплообменник 3, после чего падает в приёмный резервуар 7, и окончательно оттаивает путем смешения с теплой водой в отстойнике 8. Затем осадок нагревается до комнатной температуры нагревателем 9, пока его коэффициент вязкости не снизится до необходимого значения, после чего осадок подвергают разделению на твердую и жидкую фазы с помощью центробежного сепаратора 10 [8].

Помимо выше предложенного способа, где теплообмен протекает через твёрдую стенку, британскими учёными предложен способ применения криоэмульсационного эффекта при контактном теплообмене (рис 3).

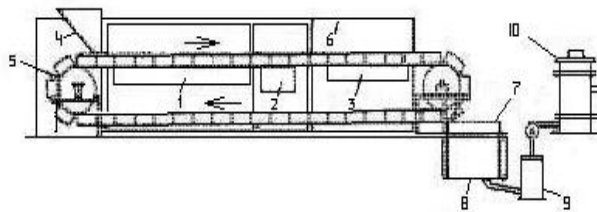


Рис. 2 - Стационарный водоотделитель избыточного ила

В данном способе замораживание капель активного ила происходит при контакте с инертной охлаждающей жидкостью, которая не смешивается с суспендирующей средой илового шлама и оттаявшими каплями. Капли шлама могут быть заморожены как внутри, так и за пределами охлаждающей жидкости. В качестве охлаждающей жидкости может выступать охлажденный растворитель, например: четыреххлористый углерод, гексан, толуол или сжиженный газ, например: н- или изобутан, пропан, н- и/или изобутен. Оттаивание замерзших капель возможно как в инертной жидкости, так и после отделения от неё.

Возможно перемешивание капель, например механическими средствами или газом, на стадиях замораживания и оттаивания. В представленном варианте, капли активного ила образованные распылителем 6 замораживают сжиженным газом в морозильной камере 1, после чего замороженные капли поступают в ёмкость 2, где оттаивают под воздействием конденсирующихся теплых паров подающихся из морозильной камеры 1 через компрессор 7. Полученную смесь подают в резервуар 3, в котором отделяют сжиженный газ и возвращают его в морозильную камеру 1.

Обезвоженный шлам отделяют от надосадочной воды в отстойнике 4. Любые оставшиеся следы сжиженного газа в воде удаляются, например, с использованием вакуума или азота в отпарной колонне 5 [9].

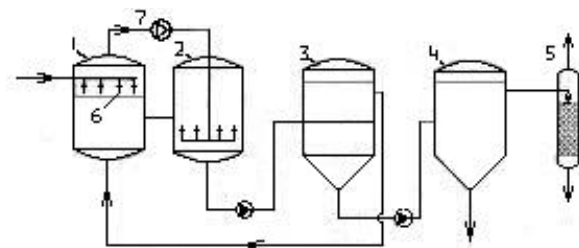


Рис. 3 - Стационарный водоотделитель шлама с контактным теплообменом

Заключение

Разделение водосодержащих смесей путём замораживания и оттаивания представляет собой весьма интересный и эффективный метод. Однако, в настоящее время, в промышленности отсутствуют

аппаратные криоэмульсационные установки, способные к разделению водонефтяных смесей. Рассмотренные в обзоре стационарные схемы способны разделять лишь шлам активного ила и конструктивно не предназначены к разделению нефтяного шлама. Большей частью это вызвано отсутствием теоретической базы, комплексного подхода к исследованиям и недостаточностью изучения криоэмульсационного эффекта.

В связи с этим, изучение данного эффекта – предмет дальнейших исследований, в том числе и на кафедре ХТПНГ, с использованием широкого спектра приборов анализа.

Литература

1. Юльтимирова И.А. Проблемы утилизации нефтешламов. Налоги. Инвестиции. Капитал. - 2003. - №5. - 201 с.

2. Гуславский, А.И. Перспективные технологии очистки воды и почвы от нефти и нефтепродуктов [Текст] / А.И. Гуславский, З.А. Канарская // Вестник Казанского технологического университета. - 2011. - № 20. – С 191
3. Переработка активного ила на очистных сооружениях [Электронный ресурс.] режим доступа: <http://www.ecolog-alfa.kalg.ru/page36.html>, свободный.
4. Несмелов, А.А. Подготовка содержащего углеводороды шлама к биологическому обезвреживанию [Текст] / А.А. Несмелов, Т.В. Григорьева, Р.Х. Хузаянов и др. // Вестник Казанского технологического университета. - 2012. - № 14. - С. 177-181
5. Патент РФ 2421289 (2009)
6. Патент РФ 2274502 (2004)
7. Патент РФ 2286857 (2005)
8. Пат. Японии 56155700 (1981)
9. Пат. Великобритании 1388405 (1975)

© **А. М. Ермеев** - магистрант каф. химической технологии переработки нефти и газа КНИТУ, arthur.ermeev@mail.ru;
А. А. Елпидинский - канд. техн. наук, доцент той же кафедры, sinant@yandex.ru.