

# ПРОБЛЕМЫ НЕФТЕДОБЫЧИ, НЕФТЕХИМИИ, НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ И ПРИМЕНЕНИЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ

УДК 543.544:678.664

И. В. Ковалевская, Т. Р. Сафиуллина, Л. А. Зенитова,  
А. З. Ахметова, Л. Н. Саггарова

## КОМПЛЕКСНЫЙ ПОДХОД К ПРОБЛЕМЕ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ ОТХОДА НЕФТЕХИМИЧЕСКОЙ И НЕФТЕГАЗОВОЙ ОТРАСЛИ – СИЛИКАГЕЛЯ

*Ключевые слова: силикагель, промышленный отход, утилизация, вторичные материальные ресурсы.*

*В статье проведен анализ всех имеющихся на данный момент способов обезвреживания и утилизации промышленного отхода нефтегазовой и нефтехимической отрасли - силикагеля. Проанализирована возможность использования данного отхода в качестве вторичного материального ресурса в различных областях народного хозяйства. Приведены данные по возможности использования отходов силикагеля при создании наполненных полиуретановых композиций. Предложена схема комплексной утилизации отхода силикагеля.*

*Keywords: silica gel, industrial waste, utilization, secondary material resources.*

*The article provides an analysis of all currently available methods of disposal and recycling of industrial waste of petrochemical and oil and gas industry – silica gel. The use of waste as secondary material resources in different areas of the national economy had been analyzed. The possibility of using waste silica gel to create polyurethane compositions had been confirmed by the results. Scheme of complex utilization waste of silica gel had been proposed.*

### Введение

При высоких мощностях современного химического и нефтехимического производства, в том числе и в Республике Татарстан, накопление твердых промышленных отходов неизбежно. Если учесть, что многие химические и нефтехимические предприятия РТ были построены в годы индустриализации СССР и работают достаточно давно, то очевидно, что количество промышленных отходов неуклонно растет с учетом складированных не утилизируемых отходов.

По данным сайта waste.ru «Управление отходами. Проблемы и решения» [1] ежегодно в Татарстане образуется до 12 млн. тонн отходов, из них промышленные отходы составляют в среднем 17 процентов (8,4 млн. тонн), твердые бытовые отходы – 7 (0,84 млн. тонн), отходы животноводства - до 76 процентов от общего объема (9,12 млн. тонн). Из общего объема образующихся отходов 24 процента остается на хранении на территории предприятий, 9 процентов вывозится на полигоны твердых бытовых и промышленных отходов, 2 - обезвреживается, 65 - передается по договорам предприятиям, имеющим лицензию на право деятельности по сбору, использованию, обезвреживанию, транспортировке и размещению опасных отходов.

Конечно, в настоящее время каждое крупное предприятие имеет свою экологическую политику или так называемый «экологический портрет компании». Если рассматривать такие предприятия, как ОАО «Татнефть», ОАО «Нижнекамскнефтехим», ОАО «ТАИФ-НК», ОАО «Казаньоргсинтез» и т.д., то можно увидеть, что они тратят колоссальные суммы на реализацию

экологических программ. К примеру, ОАО «НКНХ» планирует затратить на экологическую программу, рассчитанную на 2007-2015 гг. около 5,3 млрд. руб., в том числе: на повышение экологической эффективности - около 2,8 млрд. рублей, на реализацию действующих и строительство новых природоохранных объектов - около 1,81 млрд. рублей, на совершенствование мониторинга, профилактические и организационные мероприятия - около 650 млн. рублей [2]. При этом на период действия программы планируется сэкономить: 6044 тыс. Гкал тепла; 414 млн. кВт·ч электроэнергии; 21 тыс. т условного топлива; 61 тыс. т углеводородного сырья. Ожидается предотвратить выбросы в окружающую среду: 6,4 тыс. т вредных веществ в атмосферу; 3,9 млн. м<sup>3</sup> сточных вод; одну тысячу тонн не утилизируемых отходов. Здесь к не утилизируемым отходам можно отнести формованные реагенты, сорбенты, катализаторы, в том числе силикагели различных марок, используемые на ОАО «НКНХ» в качестве осушителей газо-воздушных смесей, реагентов. Также силикагели входят в состав некоторых катализаторов. Доля их в общем объеме не утилизируемых отходов существенна и поэтому проблема их обезвреживания требует безотлагательных решений. Однако, следует учитывать, что данный отход может быть переведен в разряд вторичных материальных ресурсов (ВМР).

Нами был проведен анализ методов и способов утилизации силикагелей на территории Республики Татарстан, Российской Федерации и стран содружества СНГ. Как показал литературный и патентный анализ, указанная проблема изучена недостаточно, в научно-технической литературе

мало работ, посвященных способам и разработкам технологий обезвреживания отработанного силикагеля. Поэтому изыскание способов утилизации и обезвреживания отходов силикагеля для снижения его негативного воздействия на природные экосистемы является актуальным и своевременным.

Однако литературные источники содержат ряд интересных данных по этой проблеме. Так авторы [3] предлагают способ обезвреживания силикагеля – экологически опасного отхода процесса подготовки газа к транспортировке в качестве гидравлической добавки при производстве водостойкого бетона на основе гипсоцементно-пуццоланового связующего. Авторами было доказано, что отработанный силикагель имеет третий класс опасности, так как в процессе адсорбции примесей из природного газа он прочно удерживает углеводороды фракции C5 и выше, которые при высокотемпературной регенерации сорбента превращаются в более сложные органические соединения, снижающие активность поглотителя. Доля углеродистых отложений составляет примерно 5-8% по массе, которые при наземном складировании силикагеля могут вымываться под действием осадков, загрязняя водные стоки. Нужно отметить, что утилизация отхода силикагеля предложенным способом значительно снижает миграцию загрязняющих веществ с поверхности сорбента в окружающую среду, являясь надежным способом его обезвреживания.

Еще один интересный метод описан в статье [4]. Здесь авторы предлагают совместную утилизацию двух отходов нефтегазового комплекса: нефтешлама и отработанного силикагеля. При этом был получен сыпучий гранулированный продукт с меньшим классом опасности, чем исходные отходы III класса опасности, который можно использовать как ВМР при производстве, например, строительных материалов.

Существуют способы утилизации силикагеля при получении искусственных цеолитов типа А, X и Y [5,6], при обезвреживании радиоактивных и токсичных донных отложений [7], при получении легкого заполнителя [8], тампонажного материала [9], а также при производстве жидкого стекла [10].

Нами предлагается метод утилизации отхода силикагеля (ГОСТ 3956-76) в качестве наполнителей полимерных композиций, например, полиуретанов, получаемых литьевым способом и полиуретановых герметизирующих материалов. Целесообразность использования в качестве ВМР отработанного силикагеля процессов сушки газо-воздушных смесей от влаги определяется некоторыми его положительными свойствами:

- отработанный силикагель не содержит в своем составе загрязняющих веществ, так как удерживает на своей поверхности при процессах адсорбции-десорбции газо-воздушных смесей только влагу. Его вредное воздействие на окружающую среду заключается в образовании пыли при хранении. При этом он является

химически инертным веществом, не влияющим на ход процесса поликонденсации при формировании сетчатых полиуретановых полимеров;

- силикагель обычно не является активным наполнителем, т.е. возможно создание высоконаполненных композиций;
- высокая доступность силикагеля (в среднем на крупном промышленном предприятии его образуется около 5 т/год);
- низкая стоимость отхода и его универсальность: возможно применение в качестве наполнителя для различных уретановых герметиков, термо- и реактопластов, а также резиновых смесей при производстве РТИ.

### Экспериментальная часть

Для синтеза базового и наполненных полиуретановых герметиков использовались форполимер СКУ-ПФЛ-100 (ТУ 38.103-137-78); отработанный силикагель (ГОСТ 3956-76); отверждающий агент 4,4'-метилен-бис-(о-хлоранилин) (ТУ 6-14-9-80). Для синтеза литьевых полиуретанов (ПУ) типа СКУ-ОМ применяли олигоэфир адипиновой кислоты и этиленгликоля (ПЭА), смесь 2,4- и 2,6 -толуилنديизоцианата (ТДИ 80/20), Агидол 51,52,53 в качестве катализатора.

Для определения структуры наполнителей, строения их кристаллической решетки и выявления изменений структуры под действием высоких температур были использованы рентгенографический фазовый анализ (РСА), атомно-силовая микроскопия (АСМ). Адсорбционное взаимодействие между наполнителем и компонентами полиуретановых систем изучалось методами ИК-спектроскопии, масс-спектропии, применялись расчетные методы. Физико-химические свойства полученных полимерных материалов подвергались испытанию в соответствии с ГОСТ 270-75. Результаты исследований представлены в работах [11, 12].

### Обсуждение результатов

Была разработана экологически целесообразная и экономически выгодная технология получения наполненного литьевого ПУ СКУ-ОМ. Технология включает в себя следующие стадии: 1) измельчение отработанных отходов до требуемой степени дисперсности, 2) введение наполнителя в олигоэфирную составляющую, 3) сушка наполненного олигоэфира, 4) синтез, 5) формование, 6) термостатирование, 7) выемка готового изделия из формы. Содержание наполнителя в олигоэфирной составляющей ПУ типа СКУ-ОМ колебалось от 1 до 10 % по массе. Также была разработана технология получения герметизирующего материала на основе полиуретанового связующего с содержанием отработанного силикагеля до 30 % масс. Полученные материалы не отличаются по своим свойствам от ненаполненных аналогов, поэтому в данном случае используемый твердый отход можно рассматривать

как усиливающий наполнитель. В тоже время возможность введения отработанного силикагеля существенно снижает стоимость композиции в целом, одновременно решая вопросы охраны окружающей среды промышленных регионов.

Таким образом, на основании проведенных исследований и изучения опыта других коллег нами предлагается примерная схема комплексной утилизации отработанного силикагеля (рисунок 1),

которую можно реализовать на любом крупном промышленном предприятии, которое складировать данный отход на своей территории. При этом следует учитывать, что отход переводится в разряд вторичных материальных ресурсов, способных восполнить сырьевую базу во многих областях народного хозяйства.

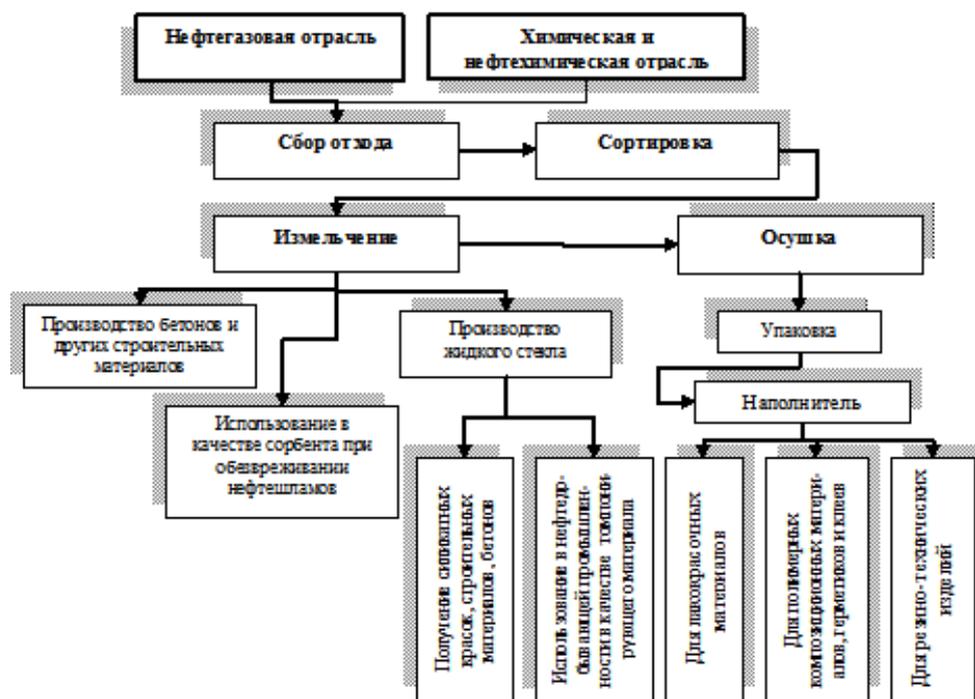


Рис. 1 - Схема комплексной утилизации отработанного силикагеля

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации в 2012. Шифр «ПНИЛ 09.12».

### Литература

1. Сайт [www.waste.ru](http://www.waste.ru), <http://www.waste.ru/modules/news/print.php?storyd=37>.
2. Официальный сайт ОАО «Нижнекамскнефтехим» [www.nknh.ru](http://www.nknh.ru).
3. Альварис, Я.А. Исследование твердых отходов нефтегазового комплекса и использование их в качестве ВМР. 2.\* Утилизация отработанного силикагеля с получением экологически безопасных строительных материалов / Я.А. Альварис, В.Ф. Черных, Т.А. Солнцева, Т.П. Косулина // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. -2009.-№1. – С.31-37.
4. Литвинова, Т.А. Регенты для обезвреживания нефтешламов / Т.А. Литвинова, Т.В. Винникова, Т.П. Косулина // Экология и промышленность России. – 2009. - №10. – С. 40-43.
5. Пат. РФ 2081061 (1997)
6. Пат. РФ 2090502 (1996)
7. Пат. РФ 2195727 (2002)
8. Пат. РФ 2055030 (1996)
9. Пат. РФ 2154730 (2000)
10. Пат. РФ 2085489 (1997)
11. Г.Р. Хусаинова, Э.Р. Гараева, Т.Р. Сафиуллина, Л.А. Зенитова. *Вестник КГТУ*, 2, 64-68 (2007)
12. И.В.Ковалевская, Г.Р. Хусаинова, Т.Р.Сафиуллина, Л.А. Зенитова. *Вестник КГТУ*, 1, 225-233 (2010).

© И. В. Ковалевская - асп. каф. технологии синтетического каучука КНИТУ, [iga-kova@yandex.ru](mailto:iga-kova@yandex.ru); Т. Р. Сафиуллина - канд. техн. наук, доц. каф. химии НХТИ КНИТУ; Л. А. Зенитова - д-р техн. наук, проф. каф. технологии синтетического каучука КНИТУ, [zenit@kstu.ru](mailto:zenit@kstu.ru); А. З. Ахметова – студ. КНИТУ; Л. Н. Саттарова – студ. КНИТУ.

