

Введение В настоящее время многие экологические проблемы нефтеперерабатывающей промышленности остаются нерешенными. Попадание нефти и ее компонентов в окружающую среду вызывает изменение физических, химических и биологических свойств и характеристик природной среды обитания, нарушает ход естественных биохимических процессов. В ходе трансформации углеводородов нефти могут образоваться более токсичные соединения, чем исходные, обладающие канцерогенными и мутагенными свойствами и стойкие к микробиологическому расщеплению [1]. Проблема снижения воздействия на окружающую природную среду от загрязнения нефтепродуктами, нефтесодержащими отходами, некачественной очисткой сточных вод (СВ), является актуальной и требующей решения проблемы для любого нефтеперерабатывающего завода Российской Федерации. В настоящее время в Российской Федерации интенсивно развивается направление - использования для ликвидации и локализации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов с поверхности природных вод отходов промышленного и сельскохозяйственного производства [2-5]. Применяются последние и для очистки СВ от различного вида поллютантов, в том числе и органического происхождения. Многие предприятия нефтехимии и нефтепереработки содержат на своем балансе сооружения, используемые для очистки не только промышленных, но и коммунальных СВ, вследствие чего на предприятиях (от первичных и вторичных отстойников) накапливается в больших объемах отработанный активный ил (ОАИ), который необходимо утилизировать или перерабатывать. Активный ил - биомасса микро- и макроорганизмов, главным образом гетеротрофов. Процессы утилизации ОАИ затруднены, т.к. отход имеет разный состав и большую влажность [6]. Для обработки и обезвреживания отработанного активного ила применяют различные технологические процессы (рис. 1). Рис. 1 - Схема процессов обработки осадков [6] В процессе очистки СВ микроорганизмы активного ила аккумулируют соли тяжелых металлов (ТМ). Концентрации последних в микроорганизмах в десятки и сотни раз превышают их концентрации в водных средах (десятки миллиграммов в одном литре). При биологической очистке СВ промышленных предприятий в ОАИ могут накапливаться ТМ в количествах (не более мг/кг сухого вещества): 2000 - Cu, 5000 - Zn, 1800 - Ni, 1600 - Pb, 20 - Hg. Соли этих металлов снижают скорость очистки СВ [7]. Отсутствие экономических технологий извлечения ТМ из илов приводит к накоплению последних на иловых площадках (депонированию), что влечет за собой отведение новых земель, а также вторичное загрязнение окружающей среды. Если ТМ будут извлечены из отработанных илов, то последние возможно использовать как: ценное удобрение в сельском хозяйстве; белково-витаминную подкормку для животных и птиц; сырье для получения белков и аминокислот; технического витамина В12 для комбикормов, а также использовать при производстве строительных материалов, асфальта,

химических продуктов [8-10]. В настоящее время существуют три способа извлечения ТМ из осадков [7]:

- термический (автоклавный гидролиз, сжигание);
- ионообменный с последующей сильнокислотной обработкой;
- химическое выщелачивание концентрированными кислотами и щелочами.

Результаты и обсуждение эксперимента Проблемы обезвреживания и дальнейшей утилизации ОАИ существуют и на ОАО «Саратовский нефтеперерабатывающий завод» («СарНПЗ»), который расположен в Заводском районе г. Саратова на правом берегу р. Волга. Предприятие функционирует с 1934 г, перерабатывая в настоящее время 6 млн. т сырой нефти в год и выпуская следующие виды продукции: бензин класса «Евро-3, 4», керосин, мазут, дизельное топливо, битум, серу, вакуумный газойль. На «СарНПЗ» имеются очистные сооружения биологической очистки СВ, в результате чего образуется ОАИ, который направляется на илоуплотнители, затем на аэробную стабилизацию и насосом откачивается на иловые площадки. ОАИ относится к многотоннажным отходам, утилизация которого затруднена из-за высокого содержания в нем нефтепродуктов, ТМ и других токсичных примесей. В среднем образуется 3,2-3,5 м<sup>3</sup> ОАИ на каждые 1000 м<sup>3</sup> очищенных стоков. Отходы ОАИ «складируются» уже в течение 39 лет на девяти иловых площадках, не подвергаясь утилизации, что не отвечает современным экологическим требованиям. Первоначально проведен химический анализ ОАИ с иловых карт и определен валовый состав элементов, содержащихся в отходе на рентгенофлуоресцентном спектрометре «Спектроскан». Анализ показал, что образцы ОАИ характеризуется высокой токсичностью из-за наличия примесей ТМ (табл.1). Таблица 1 - Усредненный химический состав образцов ОАИ (в пересчете на сухое вещество)

Элемент	Концентрация, мг/г	Элемент	Концентрация, мг/г
Al	1,29	Cr	0,14
Si	2,74	Mn	3,97
P	3,46	Fe	27,80
S	4,58	Ni	0,14
Cl	0,70	Cu	1,04
K	1,09	Zn	1,01
Ca	8,97	Sr	0,34
Ti	0,40	Ba	0,57

Проведенный термогравиметрический анализ ОАИ (рис.2) на дериватографе, при скорости нагрева 10 град/мин показал, что процесс их разложения протекает в три этапа:

- на первом этапе 20-150 0С происходит удаление воды и легко летучих органических веществ;
- на втором этапе 150-500 0С протекает разложение органических веществ;
- на третьем этапе при температуре выше 5000С происходит неконтролируемое горение образцов и образование коксового остатка.

Рис. 2 -Термогравиметрический анализ ОАИ

Предложены технологические рекомендации [11] по обезвреживанию ОАИ влажностью 97% с иловых карт «СарНПЗ». Технология обезвреживания отходов состоит из следующих стадий:

- обезвоживание ОАИ влажностью 97% в муфельной печи при температуре 1050С до постоянной массы;
- механическое измельчение ОАИ до тонкодисперсного состояния. После измельчения пробы образца представляли собой порошок темно коричневого цвета с размером частиц крупностью 1-2 мм, насыпной плотностью 0,54 г/ см<sup>3</sup>;
- детоксикация для удаления ионов тяжелых металлов из ОАИ путем обработки отходов

малорастворимыми кальцийсодержащими реагентами (хлорная известь) в количестве 1,0 % от общей массы ОАИ. · термическая деструкция для удаления токсичных компонентов ОАИ при 500+ 500С после реагентной обработки. Полученный материал исследовался на способность извлекать нефтепродукты из СВ «СарНПЗ». Сорбцию проводили в течение 1 часа в статических условиях в соотношении 10 г сорбента на 1 литр СВ с начальной концентрацией нефтепродуктов 32,6 мг/л. По окончании контактирования сорбент извлекался и определялась конечная концентрация нефтепродуктов методом ИК-спектрометрии на фотометре АН-1 в аккредитованной санитарной лаборатории «СарНПЗ». Проведенными экспериментами найдено, что эффективность очистки стоков от нефтепродуктов достигала 75%. Микроструктура поверхности обезвоженного ОАИ при температуре 105 0С показала наличие микропористой поверхности (рис. 3а). Детоксикация хлорной известью приводит к образованию структур трубчатой формы, дополнительная термическая деструкция при T=500+500С приводит к спеканию верхнего слоя (рис. 3в). Использование полученного материала в качестве адсорбента требует дополнительного измельчения. На основании проведенных исследований предложена технологическая схема (рис. 4) по изготовлению и использованию адсорбента на основе ОАИ. Отработанный реагент рекомендуется утилизировать в качестве заполнителя с применением в строительстве, в дорожном хозяйстве и при изготовлении пеностекла. В процессе термической обработки из ОАИ выделяются легколетучие нефтепродукты, которые рекомендуется использоваться в качестве топлива или улавливать, чтобы не допустить загрязнения атмосферного воздуха. а б в Рис. 3 - Микроструктура поверхности обезвоженного ОАИ: а) при температуре 105 0С; б) после детоксикация хлорной известью; в) после детоксикация хлорной известью и термической деструкции при 500+ 500С Рис. 4 - Технологическая схема изготовления и использования адсорбента из ОАИ: 1 - азротенк; 2 - иловые площадки; 3 - муфельная печь; 4 - шаровая мельница; 5 - камера смешения реагентов; 6 - адсорбер Проведенные сравнительные характеристики отечественных и зарубежных аналогов (табл. 2), показали, что разработанный нами сорбент ИОТ-1 не уступает мировым аналогам, и процесс его получения характеризуется меньшими экономическими затратами. Таким образом, предлагаемые нами технологии обезвреживания и использования ОАИ решают две основные задачи в экологии: уменьшение массы отходов отработанного активного ила и получение адсорбционного материала на его основе. Таблица 2 - Сравнительные характеристики сорбентов

Характеристика	Сорбент гидрофобизи-	рованный полимерный	Основа сорбента
алюмосиликат	полимерные гранулы	Внешний вид	гранулы 2-35 мм
		гранулы	3-10 мм
Плотность	0,07-0,75 г/см <sup>3</sup>		0,05-0,65 г/см <sup>3</sup>
Нефтеемкость	до 70% от веса материала		60-80% от веса материала
Водопоглощение	отсутствует		нет данных
Рабочий диапазон	5,5-8,5 рН		6-7,5 рН
Токсичность	нетоксичен		нетоксичен

Способ утилизации практически неограниченная регенерация органическая  
регенерация Упаковка россыпь, мешок - Производитель Россия Украина, Япония  
Цена (на 2011г.) 15 000 руб/м<sup>3</sup> 5000-10000 руб/м<sup>3</sup> Цена (на 2011г.) 88 у.е/т -  
Характеристика Сорбент алюмо-силикатный торфяной Основа сорбента  
слоистый алюмосиликат торф Внешний вид гранулы 8,0-0,35 мм крошка  
Плотность 0,08-0,12 г/см<sup>3</sup> 0,06-0,3 г/см<sup>3</sup> Нефтеемкость 0,35-0,59 г/см<sup>3</sup> 0,40-2,4  
г/см<sup>3</sup> Водопоглощение 0,17-0,23 г/г 1,64-5,21 г/г Рабочий диапазон нет данных  
нет данных Токсичность нетоксичен нетоксичен Способ утилизации  
захоронение, сжигание сжигание, захоронение Упаковка мешок мешок  
Производитель Россия, США Франция, Ка- нада, Россия Цена (на 2011г.) 1060-  
6500 руб/т 2800-7000 руб/т Цена (на 2011г.) 180-2350 у.е/т 350-1750 у.е/т