

Экологические технологии

РАЗРАБОТКА НОВЫХ СПОСОБОВ ОЧИСТКИ НЕФТЕЗАГРЯЗНЕННЫХ ГРУНТОВ И НЕФТЕШЛАМОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГИИ

Абдибаттаева М.М., Садуов К.

Казахский национальный университет
им. аль-Фараби, Алматы, e-mail: maral7676@mail.ru

Органическая часть нефтяных отходов представляет собой весьма сложную смесь углеводородов различного структурно-группового состава и их гетеропроизводных, обладающих широким спектром физико-химических свойств [1]. Для извлечения углеводородной части большинство исследователей применяют тепловые методы.

Несмотря на имеющиеся способы [2-5] еще недостаточно оценено влияние температуры на процесс термической переработки. Недостатками предложенных термических способов, несмотря на высокую степень извлечения органической части отходов, являются высокая стоимость установок, сложность технологических схем и большая дымность вследствие выжигания нефти в зоне горения.

Разработанный эффективный способ очистки нефтезагрязненных почв, грунтов и нефтешламов с применением солнечной энергии, используя светопроницаемую оболочку в виде цилиндрической формы в совокупности, с полиэтиленовой пленкой накрываемой сверху, предотвращает теплотери при нагреве в течение светового дня, а так же обеспечивает требуемый температурный режим в среде и достижение высоких показателей при получении продуктивной нефти.

Эксперименты проводились с нефтесодержащими отходами в устройстве на месторождении Кумколь. Для проведения сравнительного анализа эксперимент проводился двумя способами:

- 1) с применением солнечной энергии;
- 2) с применением электрической энергии.

Первый способ заключается в использовании солнечной энергии для нагрева нефтесодержащего отхода. Во втором способе для нагрева нефтесодержащего отхода использовался традиционный метод использования электрической энергии.

Для создания условий вытеснения нефти из грунта нефтесодержащие отходы смешали с водой, затем, поместив их в устройство произвели нагрев по отдельности с применением солнечной и электрической энергии. В результате нагрева произошло отделение углеводородной части отхода из грунта. Для выяснения влияния термического воздействия солнечной и электрической энергии на свойство углеводородов было проведено исследование свойств термической извлеченной органической части отходов. Получаемая после термической переработки солнечной энергии углеводородная фаза по своим физико-химическим характеристикам значительно отличается от углеводородной фазы, выделенной электрическим способом [6].

Результаты анализа извлеченной нефти из нефтесодержащего отхода показаны в табл. 1. Из табл. 1 видно, что содержание хлористых солей, обводненность нефти и содержание серы при электрическом способе нагрева намного превышает норму, а также приводит к изменению физико-химического свойства нефти.

Таблица 1

Физико-химические свойства извлеченной нефти из нефтесодержащих отходов

Название свойств и способов	Плотность при 20°C, кг/м ³	Плотность сдаваемой нефти, кг/м ³	Содержание хлористых солей, мг/л	Обводненность нефти, %	Содержание механических примесей	Содержание серы
Норма по НД	830,0	833,7	100	0,5	0,05	0,6
1-й способ	948,0	942,7	127,480	18,0	0,0349	0,168
2-й способ	852,1	942,7	407,9	35,0	0,0394	0,265

При использовании солнечной энергии создаются требуемые условия при извлечении нефти из грунта. Как следует из приведенных данных, продукт очистки нефтесодержащих отходов представляет собой ценное углеводородное сырье, которое можно переработать или использовать для других целей [7].

Далее рассчитана энергия активации процесса очистки нефтяных отходов. В данных случаях происходящие физико-химические процессы при очистке нефтяных отходов с приме-

нением солнечной энергии описываются уравнением – (5), представленным ниже. В расчете использованы нижеследующие уравнения кинетики [8-13]:

$$\ln [1/(1 - \alpha)] = k\tau; \quad (1)$$

$$\lg (-\lg (1 - \alpha)) = \lg k + n \lg \tau; \quad (2)$$

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = k\tau^{1/2}; \quad (3)$$

$$1 - (2\alpha/3) - (1 - \alpha)^{2/3} = k\tau; \quad (4)$$

$$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2 = k\tau; \quad (5)$$

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = k\tau; \quad (6)$$

$$1/\tau \cdot \ln [1/(1 - \alpha)] - \beta \cdot \alpha/\tau = M. \quad (7)$$

Кинетическое уравнение 1-го рода (1) описывает гетерогенные физико-химические процессы, происходящие в кинетической области. Топохимические реакции, сопровождаемые с образованием ядра твердой фазы и его увеличением описываются уравнением Ерофеева-Колмогорова (2). Уравнения (3)–(7) описывают гетерогенные процессы, происходящие в диффузионной области. Уравнение (5) описывает реакции, начинающиеся на всей поверхности вещества и продолжающиеся по всему объему с постоянной линейной скоростью, зависящей от времени. Уравнение (3) описывает реакции, происходящие на всей поверхности и скорость протекания реакции веществ, образующихся в результате замещения, которая обратно про-

порциональна толщине слоя продуктов реакции. Скорость реакции ограничивается диффузионными процессами. Уравнение (7) учитывает коэффициенты ограничения продуктов реакции, а также описывает реакции, происходящие в диффузионной области. Результаты обработки экспериментальных данных формальными кинетическими уравнениями, приведены в табл. 1–2.

Значение энергии активации рассчитано по следующей формуле [14]:

$$E = \frac{R \cdot \ln(K_{n+1} / K_n)}{1/T_n - 1/T_{n+1}}, \quad (8)$$

где R – газовая постоянная, равная 8,31 Дж/К·моль; K_{n+1} , K_n – константа скорости при начальных и конечных температурах, мин⁻¹; T_{n+1} , T_n – начальные и конечные температуры, К.

Результаты расчета K и E приведены в табл. 2 и 3 и на рис. 1–2.

Таблица 2

Результаты расчета энергии активации нефтезагрязненного грунта и нефтешлама при термическом способе очистки с применением солнечной энергии

303,5 К		309,5 К		315 К		328 К		336 К						
Нефтезагрязненный грунт														
α	K	R^2	α	K	R^2	α	K	R^2	α	K	R^2	α	K	R^2
0,11	0,000013	0,9892	0,19	0,000027	0,9892	0,44	0,000135	0,9892	0,59	0,000225	0,9892	0,72	0,000340	0,9892
Нефтешлам														
α	K	R^2	α	K	R^2	α	K	R^2	α	K	R^2	α	K	R^2
0,21	0,000053	0,9696	0,29	0,000067	0,9696	0,62	0,000326	0,9696	0,79	0,000560	0,9696	0,88	0,000723	0,9696

Таблица 3

Энергия активации нефтезагрязненного грунта и нефтешлама при очистке с применением солнечной энергии

Т, К	К		lg K		E, кДж/моль		E, ккал/моль	
	нефтезагр. грунт	нефтешлам						
303,5	0,000013	0,000053	-4,89	-4,28				
309,5	0,000027	0,000067	-4,57	-4,17	2,17	695,67	0,518	166,16
315	0,000135	0,000326	-3,87	-3,49	10,29	10,11	2,457	2,41
328	0,000225	0,000560	-3,65	-3,25	4,72	5,00	1,127	1,19
336	0,000340	0,000723	-3,47	-3,14	5,72	3,54	1,366	0,85

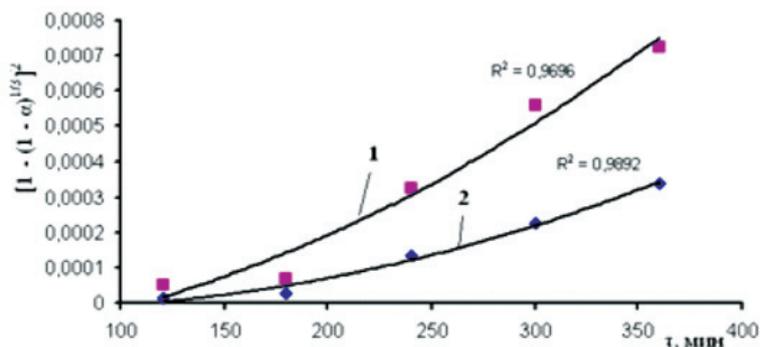


Рис. 1. Зависимость $[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2 = f(t)$

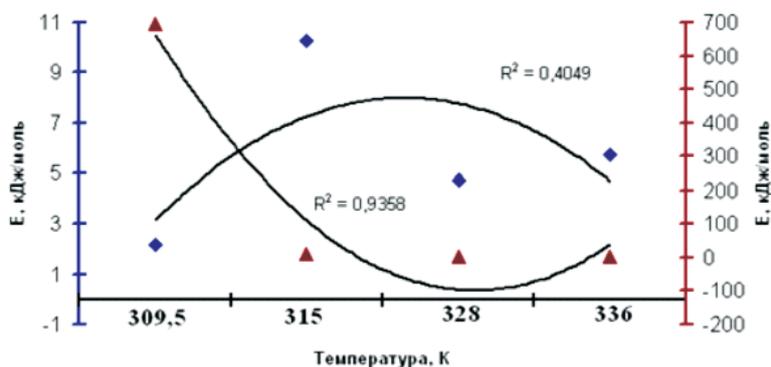


Рис. 2. Энергия активации нефтезагрязненного грунта и нефтешлама при термическом способе очистки с применением солнечной энергии

Из таблицы видно, что для активации нефтешлама при термическом способе очистки необходимо энергии в количестве 695,67 кДж/моль, это на 300 раз выше, чем для активации нефтезагрязненного грунта, составляющие 2,17 кДж/моль, но в обоих случаях с повышением температуры энергия активации уменьшается. Это объясняется тем, что повышение температуры приводит к разрыву межмолекулярных связи между асфальтено-смолистых-парафиновых веществ в нефтесодержащих отходах.

Также проведены исследования одним из физико-химических методов дифференциально-термическим анализом нефтезагрязненных отходов до и после тепловой обработки с применением солнечной энергии (рис. 3). Дифференциально-термический анализ выпол-

нялся с помощью установки «Derivatograph Q – 1500 D» со скоростью нагрева 10°C в минуту до 1000°C. На кривой нагревания ДТА нефтезагрязненного грунта до обработки зафиксирован интенсивный растянутый экзотермический эффект с максимумами в интервале температуры от 200 до 680°C, сопровождаемый потерей массы 12,7%. Потеря массы указывает на выгорание присутствующих компонентов нефти: углеводородов. Экзоэффект при (+)260°C связан с термическим разложением углеводородов метанового ряда. Экзоэффект (+)320°C – разложение парафинистой фракции. Экзоэффекты (+)410°C и (+)480°C – разложение углеводородов нафтенового ряда. Экзоэффект (-)570°C – связан с кристаллизацией высокомолекулярных углеводородов нефти парафинового состава (озокерита).

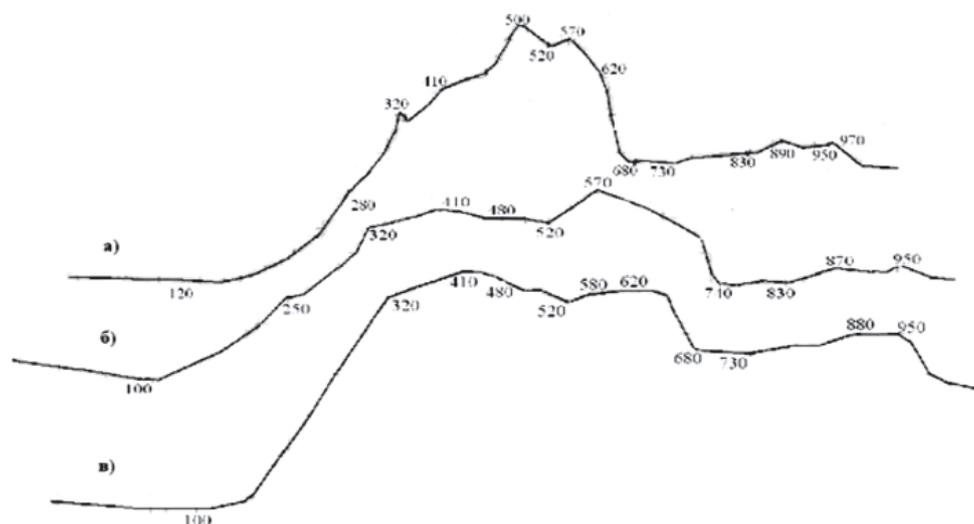


Рис. 3. Дериватограммы нефтезагрязненных грунтов до обработки (а), после обработки нагревом электрическим способом (б) и после нагрева с применением солнечной энергии (в)

После солнечной обработки нефтезагрязненного грунта термограмма претерпела изменения. Экзоэффекты с максимумами (+)480 и (+)570°C стали менее интенсивными, что указывает на разложение углеводородов высокотемпературной фракции углеводородов с по-

терей массы 4,6%. Эндоэффект (-)100°C связан с разложением адсорбированной воды.

После электрообработки нефтезагрязненного грунта на ДТА – кривой также отличаются, что экзоэффекты, относящиеся к органической составляющей нефтезагрязненного грунта, ста-

ли менее интенсивными, т.е. произошло разложение некоторой части углеводородной составляющей компонентов нефти.

Сравнивая влияние методов обработки (с применением солнечной и электрической энергий) можно сделать следующие выводы: тепловая обработка нефтезагрязненного грунта с применением солнечной и электрической энергии уменьшает интенсивность экзотермических эффектов: (+)410, (+)480°C и (+)570, (+)620°C, относящихся к эффектам высокомолекулярных углеводородов нефти парафинового состава и приводят к разложению углеводородов.

1. Тепловая обработка с применением солнечной энергии действует больше на высокотемпературную углеводородную составляющую мазута. Экзотермический эффект (+)570°C ниже чем (+)480°C.

2. Тепловая обработка с применением электрической энергии, напротив, оказывает влияние на низкотемпературную углеводородную составляющую мазута. Экзотермический эффект (+)480 < (+)570°C.

Для выяснения влияния теплового воздействия солнечной энергии на свойства углеводородов было проведено исследование компонентного состава нефтезагрязненных грунтов и нефтешламов и их твердых остатков после предварительной обработки с использованием солнечной энергии в разработанном устройстве. Компонентный состав нефтезагрязненных грунтов и их твердых остатков после предварительной очистки с использованием солнечной энергии показаны в табл. 4 и рис. 4.

Таблица 4

Компонентный состав нефтяных отходов и их твердых остатков до и после предварительной очистки с использованием солнечной энергии

Нефтяные отходы	Состав, масс. %		
	Органическая часть	Механические примеси	Вода
<i>До очистки</i>			
Нефтешлам	76,8	8,0	15,2
Нефтезагрязненный грунт	30,5	67,4	2,1
<i>После очистки</i>			
Твердый остаток нефтешлама и песка	8,79	83,21	8,0
Твердый остаток нефтезагрязненного грунта	8,65	84,35	7,0

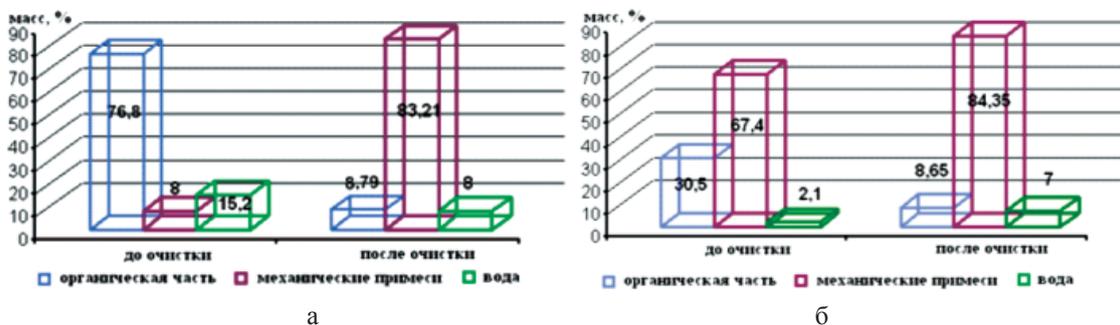


Рис. 4. Компонентные составы нефтешлама (а) и нефтезагрязненного грунта (б) до и после предварительной очистки с использованием солнечной энергии

Таким образом, после предварительной очистки нефтяных отходов с применением солнечной энергии в грунте содержание твердых остатков не превышает 8,65–8,79%. После очистки молекулярная масса углеводородов приближается по абсолютной величине к битуму, а соотношения углерода к водороду изменяется согласно приведенному ряду: битумы (6,29–10,7) > нефтезагрязненные грунты или нефтешлам (8,56–8,79). Преимуществами такого способа очистки нефтяных отходов в целях разделения нефтяной и минеральной частей являются простота конструкции устройства, его высокая производительность и относительная дешевизна.

Вышеприведенные расчетные и экспериментальные данные представлены в виде таблицы. В табл. 5 приведены данные по солнечной радиации, поступающей на горизонтальную поверхность по часам и расчетные данные энергии активации нефтесодержащих отходов при различных температурах тепловой обработки, а также приводится производительность плоского солнечного коллектора.

Разработанный способ очистки нефтесодержащих отходов решает важную экологическую проблему утилизации нефтесодержащих отходов, способствует восстановлению и предотвращению деградации природных комплексов, снижению загрязнения почвенного слоя и водоемов. Это позво-

лит утилизировать нефтяные амбары и шламонакопители по всему нефтедобывающему региону. Таким образом, данная технология утилизации

нефте содержащих отходов в достаточной мере снизит уровень отрицательного воздействия загрязняющих веществ на окружающую среду.

Таблица 5

Производительность плоского солнечного коллектора при термическом способе очистки нефтезагрязненного грунта и нефтешлама

Устройство	Суммарная солнечная радиация, поступающая на горизонтальную поверхность		Энергия активация нефте содержащих отходов			Производительность
	Время, ч	S, кДж·ч/м ²	Температура, К	E, кДж/моль		
				нефтезагрязненный грунт	нефтешлам	η
Плоский солнечный коллектор	9.00	1091,1	309,5	2,17	695,67	0,27
	10.00	1143,5	315	10,29	10,11	0,30
	11.00	1172,4	328	4,72	5,00	0,35
	12.00	1181,6	336	5,72	3,54	0,40

Список литературы

1. Курбский Г.П. Геохимия нефтей Татарии. – М.: Наука, 1987. – 166 с.
2. Pak V. Modular oil and sludge miniplants // Oil & Gas of Kazakhstan. – 1997. – P. 33–35.
3. Swanberg C. MX-2500 thermal processor for the treatment of petroleum refining wastes and contaminated soils // Environ. Progr. – 1993. – Vol. 12, № 2. – P. 160–162.
4. Abdrakhmanov Z., Zakirov B., Andreyev V. New methods of cleaning oil from polluted soil // Oil & Gas of Kazakhstan. – 1997. – P. 36–37.
5. Заявка США. № 5217578 А., Опубл. 12.09.90 г.
6. А.с. № 56806. Способ очистки нефтезагрязненных почв, грунта и нефтешлама с применением солнечной энергии / М.М. Абдибаттаева и др. Опубл. 15.10.2008, бюл. № 10.
7. Абдибаттаева М.М., Ахмеджанов Т.К., Жубандыкова Ж.У. Утилизация нефте содержащих отходов на месторождении Кумколь с применением солнечной энергии // Новое

в безопасности жизнедеятельности: труды девятой международной научно-технической конференции. – Алматы: КазНТУ, 2007. – Т.2. – 213 с. – С. 129–135.

8. Гетерогенные химические реакции; под ред. проф. Павлюченко. – Минск, 1961. – 230 с.
9. Абжаппаров А., Нурмагамбетов Х.Н., Еремин Н.И. и др. Кинетика спекания глины AP-3 с красным шламом // Metallurgia и обогащения. – 1978. – Вып. 13. – С. 10–16.
10. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции – М.: Химия, 1978. – 360 с.
11. Баре П. Кинетика гетерогенных процессов. – М., 1976. – 210 с.
12. Розовский А.Я. Гетерогенные химические реакции. – М.: Наука, 1989. – 324 с.
13. Оспанов Х.К. Кинетика гомогенных и гетерогенных химических процессов. – Алматы: Казак университети, 2006. – 290 с.
14. Эмануэль Н.М. и Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. – М., 1974. – 490 с.

Экология и рациональное природопользование

АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ЭКОЛОГИИ В РЕСПУБЛИКЕ АДЫГЕЯ

Бибалова (Хасанова) Л.В.

Адыгейский государственный университет, Майкоп,
e-mail: adsu@adygnet.ru

Проведен анализ результатов исследования экологических проблем региона. В связи с высокой степенью хозяйственного освоения на территории региона практически не остается ненарушенных экосистем. Видовое и ценоотическое разнообразие растительного и животного мира республики чрезвычайно обеднено на 50% ее площади, умеренно обеднено на 20% и практически сохранено на 25%. Для сохранения уникальных природно-экологических особенностей заповедных территорий и развития экотуризма в Адыгее предлагаем выделить следующие направления экологической политики, экологического образования и экологической культуры.

Адыгея обладает высокой степенью биоразнообразия. Поэтому сохранение ресурсов био-

разнообразия для Республики с каждым годом приобретает все большую актуальность.

В связи с высокой степенью хозяйственного освоения на территории равнинной и предгорной части Адыгеи практически не остается ненарушенных экосистем. Видовое и ценоотическое разнообразие растительного мира республики чрезвычайно обеднено на 50% ее площади, умеренно обеднено на 20% и практически сохранено на 25%. Максимальный урон нанесен лесостепным сообществам. Леса покрывают 40% территории республики. Особую тревогу вызывает состояние дубрав. За последние пять лет Адыгея простилась с больше чем с 200 тысячами кубометров древесины (дуб черешчатый, бук восточный, пихта кавказская, каштан съедобный). Республикой взяты под жесткий контроль заготовка и вывоз из Адыгеи лесного богатства (Указ Президента Республики Адыгея «О защите вывоза и рубки ценной древесины на 5 лет»). Однако, несмотря на жесткие меры (высокие штрафы, лишения свободы), рубка и вывоз ценной древесины продолжают и по сей день.