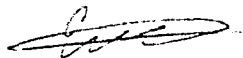


На правах рукописи



Егоров Андрей Николаевич

**РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ УТИЛИЗАЦИИ ТОКСИЧНЫХ
ХРОМСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ И ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ
НА ПРЕДПРИЯТИЯХ НЕФТЕГАЗОВОЙ ОТРАСЛИ**

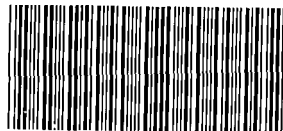
Специальность 25.00.36 – Геоэкология (нефтегазовая отрасль)

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

5 ДЕК 2013

Тюмень – 2013



005543594

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Тюменском государственном нефтегазовом университете»

Научный руководитель: Шантарин Владислав Дмитриевич,
доктор технических наук, профессор

Официальные оппоненты: Нехорошева Александра Викторовна,
доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВПО
«Югорский государственный университет» институт
«Природопользования», директор

Адеева Людмила Никифоровна,
доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВПО
«Омский государственный университет», профессор
кафедры «Неорганическая химия»

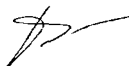
Ведущая организация: ФГБОУ ВПО «Российский государственный
университет нефти и газа имени И.М. Губкина»

Защита состоится «25» декабря 2013 г. в 10.⁰⁰ на заседании диссертационного совета Д212.273.02 при Тюменском государственном нефтегазовом университете по адресу: 625000 г. Тюмень, ул. Володарского, д. 38, зал заседаний ученого совета им. А.Н. Косухина.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотечно-издательском комплексе Тюменского государственного нефтегазового университета, по адресу 625039, г. Тюмень, ул. Мельникайте, 72.
(www.tsogu.ru)

Автореферат разослан «23» ноября 2013г.

И. о. ученого секретаря
диссертационного совета



Торопов Сергей Юрьевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Проблемы геоэкологии в настоящее время приобрели чрезвычайно острый характер в связи с истощением природных ресурсов, деградацией наземных экосистем, ухудшением качества природной среды, вызванных ростом антропогенной нагрузки на природу, в том числе отходами нефтегазовой отрасли. Колоссальное количество отходов нефтегазовой отрасли и связанное с ним поступление техногенных веществ в окружающую среду ведет к формированию новых геологических, биологических и геохимических параметров окружающей среды, создавая угрозу жизни на Земле. Проблема утилизации отходов нефтегазовой отрасли получает свое отражение в нормативных документах. Федеральный закон «Об охране окружающей среды» (от 10 января 2002 г. N 7-ФЗ); материалы заседания президиума Совета при Президенте России по модернизации экономики и инновационному развитию от 17 мая 2013года; постановление Правительства Тюменской области «Обращение с отходами производства и потребления в Тюменской области» на 2012 - 2020 годы (областная целевая инвестиционная программа, распоряжение от 26.10.2011 N 1941-рп) ориентированы на снижение негативного воздействия отходов производства на окружающую среду, здоровье населения и на проведение инновационных методов переработки отходов.

В Государственной программе «Энергетическая стратегия России до 2020 года» декларируется необходимость к 2020 году достигнуть глубины переработки отходов с 75 %, а к 2020 году – 85 %.

Высокая интенсивность техногенного воздействия на все компоненты природной среды связана с высокой токсичностью хромсодержащих отходов и тяжелых нефтяных фракций, образующихся на предприятиях нефтегазовой отрасли. Ежегодно расходы предприятий на захоронение токсичных хромсодержащих отходов составляют миллиарды рублей, но стабилизировать ситуацию не удается: количество аварий и инцидентов по захоронению токсичных отходов растут. При этом не учитывается тот факт, что отработанные хромсодержащие отходы и тяжелые нефтяные фракции можно рассматривать

как ценное сырье для приготовления различных материалов, с улучшенными физико - механическими свойствами.

Обеспечение экологической безопасности по утилизации токсичных хромсодержащих отходов и тяжелых нефтяных фракций особенно значимо для Тюменской области, обладающей крупнейшими запасами нефти, газа - природного углеводородного сырья для получения товарных нефтепродуктов. В ближайшей перспективе процесс накопления опасных отходов будет возрастать, возникает реальная угроза токсичного экологического загрязнения подземных вод, рек, морей и почв в зонах складирования отходов, что усиливает кризис нефтегазовой отрасли. Таким образом, утилизация токсичных хромсодержащих отходов и тяжелых нефтяных масел приобретает особую актуальность, обеспечивающую безопасность как людей, так и окружающей среды.

Цель исследования: разработка методики утилизации токсичных хромсодержащих отходов и тяжелых нефтяных фракций на предприятиях нефтегазовой отрасли для снижения техногенной нагрузки на окружающую среду и дополнительного извлечения минерального сырья.

Задачи исследования.

1. Разработать методику обезвреживания токсичных хромсодержащих отходов от соединений шестивалентного хрома для снижения экологического риска загрязнения почвы, подземных вод отходами производства.

2. Оценить влияние восстановленного токсичного хромсодержащего отхода как вторичного сырья на свойства лакокрасочных материалов, асфальтобетона для развития ресурсосберегающих методов хозяйствования предприятий нефтегазовой отрасли.

3. Разработать методику утилизации тяжелых нефтяных фракций, обеспечивающую снижение концентрации углекислого газа в составе атмосферного воздуха и получение битумного лака.

4. Разработать рецептуры асфальтобетона, лакокрасочных материалов на основе восстановленного токсичного отхода для расширения ассортимента

высокотехнологичной продукции и снижения техногенной нагрузки на окружающую среду.

Научная новизна.

1) Разработана методика обезвреживания токсичного хромсодержащего отхода – алюмохромового катализатора, подтвержденная математической зависимостью между дозой гидразина ($2,2 \div 3\%$); температурой ($70 \div 90^\circ\text{C}$); временем ($1 \div 1,45$ часа) и 100% степенью обезвреживания отхода, обеспечивающая сокращение полигонов на природных землях, снижение риска загрязнения почвы, подземных вод соединениями хрома (+6), влияющих на здоровье населения.

2) Получена зависимость влияния восстановленного хромсодержащего отхода - алюмохромового катализатора на качество эксплуатационных свойств материалов (в количестве $6,4 \div 12,5$ мас.% для асфальтобетона типа Б; $20 \div 40$ мас.% для масляной, минеральной краски; $58 \div 70\%$ мас.% для грунтовки, шпатлевки), обеспечивающая развитие ресурсосберегающих технологий, снижение уровня экологических рисков на предприятиях нефтегазовой отрасли.

3) Разработана методика утилизации тяжелых нефтяных фракций методом окислительной термодеструкции в целях сокращения выбросов углекислого газа в атмосферу и получения битумного лака – антикоррозионного покрытия (нагрев сырья до $200 \div 300^\circ\text{C}$, расход воздуха $1000 \div 1500$ м³/ч; время - 5 часов).

4) Разработаны рецептуры приготовления асфальтобетона, лакокрасочных материалов на основе восстановленного токсичного хромсодержащего отхода - алюмохромового катализатора.

Практическая значимость.

1). Разработанная методика обезвреживания токсичных хромсодержащих отходов дает возможность предприятиям ликвидировать систематические потери вторичных ресурсов, создавать безотходные территориально-производственные комплексы и экономить расходы на строительство бункеров.

2). Использование восстановленного токсичного хромсодержащего отхода -

алюмохромового катализатора в составе лакокрасочных материалов, асфальтобетона дает возможность повысить долю отходов в общем сырьевом балансе, удельный вес выпускаемых из них товаров в общем объеме производства; возможность предприятиям обеспечить качество и долговечность дорожных покрытий эксплуатируемых в различных условиях.

3). Разработанная методика получения битумной смолы, битумного лака на основе переработки тяжелых нефтяных фракций, позволяет расширить ассортимент дешевых антикоррозионных материалов, используемых для покрытия металлических изделий на предприятиях нефтегазовой отрасли.

4). Установленный компонентный состав и подобранные рецептуры асфальтобетона, масляных красок, грунтовок (по образцу ЭП-057), шпатлевок (по образцу КО-0035), с использованием восстановленного хромсодержащего отхода - алюмохромового катализатора расширяет ассортимент строительных материалов, эксплуатируемых в атмосферных условиях.

5). Безопасный способ обезвреживания токсичного хромсодержащего отхода позволяет очистить сточные воды от соединений (Cr^{+6}) до ПДК для водоемов, снизить нагрузку на очистные сооружения и предотвратить попадание большого количества токсичного хрома в геоэкологическую среду.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности.

Рассматриваемая область исследования соответствует паспорту специальности 25.00.36 – «Геоэкология (нефтегазовая отрасль)», а именно: п.п. 2.6. «Технические и организационные средства, технологии контроля, мониторинга и управления состоянием окружающей среды, а также утилизации, хранения и складирования отходов нефтегазовой отрасли».

Личный вклад соискателя состоит в постановке и реализации задач исследования, в сборе и обработке статистических данных, формулировке основных положений научной новизны и практической значимости, внедрения полученных результатов.

На защиту выносятся:

- 1) методика обезвреживания токсичного хромсодержащего отхода от

соединений шестивалентного хрома, позволяющая снизить объем токсичных отходов предприятий нефтегазовой отрасли и антропогенную нагрузку на геозекологическую среду;

2) влияние восстановленного хромсодержащего отхода на комплекс физико-химических свойств лакокрасочных материалов, асфальтобетона для расширения ресурсосберегающих методов хозяйствования, снижения антропогенной нагрузки;

3) методика утилизации тяжелых нефтяных фракций как техногенного сырья с целью получения битумного лака;

4) результаты эксперимента по приготовлению из восстановленного хромсодержащего отхода рецептур лакокрасочных материалов, асфальтобетона, повышающих ассортимент продукции, получаемых по ресурсосберегающим технологиям.

Обоснованность и достоверность исследования. Основой для решения поставленных задач явились работы отечественных, зарубежных ученых: Л.Н.Адеевой, Б. Коммонера, Т.Д. Ланиной, С.В. Мещерякова, А.В. Нехорошевой, В.Г. Рябова, S.M. Jovanovic и др., которые заложили основы внедрения малоотходных производств, анализа риска и сокращения вероятности аварий на опасных объектах предприятий нефтегазовой отрасли. Используются современные методы планирования ПФЭ с оценкой коэффициента воспроизводимости и статистической значимости результатов по критериям Стьюдента, Фишера и др. Достоверность научных положений и выводов работы подтверждается удовлетворительной корреляцией теоретических данных с результатами анализа экспериментов.

Апробация работы. Основные положения работы и результаты исследований доложены на международных конференциях: «Природные и интеллектуальные ресурсы Сибири (Томск, 2009); «Традиции, тенденции и перспективы в научных исследованиях» (Чистополь, 2010); «Студенты Вузов – школе и производству» (Ишим, 2010); «Социальное взаимодействие в различных сферах жизнедеятельности» (СПб, 2011); на всероссийских конференциях

«Геология и нефтегазоносность Западно – Сибирского мегабассейна» (Тюмень, 2009); «Нефть и газ Западной Сибири» (Тюмень, 2009); «Тобольск – научный» (Тобольск, 2009); «Инновации. Интеллект. Культура» (Тюмень, 2009 - 2013); на региональных научно-технических конференциях и совещаниях, в сборниках научных трудов «Студенческая академия наук САН» (Тюмень, 2009); Вестник ТИИ, ТГСПА (Тобольск, 2009 - 2013).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 24 работы, в том числе 4 статьи в изданиях, рекомендованных ВАК РФ, получен патент РФ.

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 156 страницах машинописного текста, состоит из введения, пяти глав, выводов, списка литературы и приложений, включает 52 таблицы и 39 рисунков. Библиографический список содержит 143 наименования.

Автор сердечно благодарен экспертам: д.г-м.н., профессору И.И. Нестерову; оппонентам: д.т.н., профессору Л.Н. Адаевой, д.т.н., профессору А.В.Нехорошевой за научные консультации при работе над диссертацией; заведующему кафедрой промышленной экологии Российского государственного университета нефти и газа имени И.М. Губкина, д.т.н., профессору С.В. Мещерякову за ценные рекомендации в обсуждении результатов; д.т.н., профессору Ю.Д. Земенкову за поддержку и помощь в работе над диссертацией.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность выбора темы диссертации и сформулирована научная проблема, на решение которой направлено исследование, его цели и задачи; показана научная новизна, теоретическая значимость и практическая ценность работы.

В первой главе приведен аналитический обзор литературного и патентного материала, посвященного вопросам утилизации токсичного хромсодержащего отхода и тяжелых нефтяных фракций различными методами.

Накопление токсичного хромсодержащего отхода и тяжелых нефтяных фракций - отходов предприятий нефтегазовой отрасли как антропогенных факторов отрицательно влияет на геоэкологическую среду, здоровье человека,

на переход России к устойчивому развитию. Мировой рынок алюмохромовых катализаторов растет и в 2012 году составил 60 тыс. тонн, на долю российского рынка приходится около 67 % мирового. Высокий спрос на алюмохромовые катализаторы в России растет ежегодно в среднем на 7–8 %, однако, накопление токсичных хромосодержащих отходов и сжигание тяжелых нефтяных фракций отрицательно влияет на жизнеобеспечивающие ресурсы геосферных оболочек, при этом, их утилизация, рациональное использование необходимо для сохранения нынешним и будущим поколениям людей продуктивной природной среды.

Патентный и литературный обзор раскрывает различные пути утилизации хромосодержащих отходов предприятий нефтегазохимической отрасли и получение на их основе: безобжиговых огнеупорных композитов для футеровочного материала (А.И.Хлыстов, Ю.М. Баженов и др.); жаростойкого газобетона на основе модифицированного ионами хрома и кремния алюмофосфатного связывающего (К.Д. Некрасов, О.А. Клинов и др.); антикоррозионных пигментов (Г.Р. Котельников, Л.Г. Герасимова, А.В. Вахин, С.Н.Степин, А.П. Светлаков и др.); огнеупорных клеев (Я.Я. Вилшкерст и др.); минеральных добавок к битуму с производства полипропилена (А.В. Нехорошева, А.И. Абдуллин и др.).

Исследованы методы обезвреживания токсичных хромосодержащих отходов: обезвреживание хромосодержащих шламов гальванического производства с использованием восстановителя – диоксида серы (Р.Н. Плотников, С.И. Степанова и др.); методом термического воздействия в присутствии углеродсодержащего восстановителя (Г.Л.Каяк, М.М. Звонарев, К.В. Змеев и др.); заявлен способ удаления шестивалентного хрома при ликвидации отходов солей щелочно-окислительного типа; выполнен сравнительный анализ действующих методов утилизации алюмохромовых катализаторов полимеризации этилена в присутствии неорганических и органических реагентов (Д.Р. Янтилина). Предложенные методы обезвреживания имеют существенные недостатки: неполное удаление (Cr^{6+}),

сложность технологического оформления, наличие токсичных газов, необходимость в специальном оборудовании. В работе раскрыты особенности хромосодержащих катализаторов (ИМ-2201, КДМ, ИМ-2201М) - отходов, содержащих в своем составе высокотоксичные соединения хрома (Cr^{6+}) в количестве от 0,1 до 2,34 % масс., что ограничивает их применение в качестве вторичного сырья.

Второй отход - тяжелая нефтяная фракция по физико-химическим показателям представляет собой темную высокосмолистую жидкость, имеющую плотность: 0,98 - 1,10 г/см³, вязкость - выше 250 мм²/с и температуру вспышки - выше 80 °С, используется как охлаждающее масло на предприятиях ТЭК. Углеводородный состав фракции включает (мас. %): ароматических соединений - 20; парафинов - 60; серы - 1,2; остальное - нафтеновые углеводороды.

Таким образом, актуальность поставленных задач аргументирована в силу следующих причин: 1) токсичные отходы образуются в больших количествах на предприятиях нефтегазовой, нефтехимической отрасли: ООО «Тобольск-Нефтехим», ОАО «Нижнекамскнефтехим», ОАО «Уралоргсинтез», ООО «Ставролен» и ОАО «Казаньоргсинтез» и др. и оказывают высокую техногенную нагрузку); 2) обладают нулевой стоимостью; 3) по химическому составу содержат ценные компоненты.

Во второй главе приведены физико-химические характеристики веществ, представлены методы анализа, исследований, описаны лабораторные установки и порядок проведения экспериментов.

Обезвреживание проводилось на двух образцах катализаторов - гранулированном и пылевидном. Методика обезвреживания заключалась в следующем: 20÷100г гранулированного катализатора (диаметр гранул 2,2÷2,3 мм) с содержанием (Cr^{6+}) (0,33÷3,5 % масс) выдерживали при температуре в 100 г водного раствора, содержащего гидразин, в течение 1,5 часа. Анализировали содержание (Cr^{6+}) в катализаторе и в фильтрате, проводили по ТУ 6-68-170-00, пункт 4.6. «Определение массовой доли хрома (VI) оксида»

(таб.1). Определяли степень обезвреживания по формуле:

$$N_{\text{обезвреж}} = \frac{Cr_{\text{исходный}}^{+6} - Cr_{\text{конечный}}^{+6}}{Cr_{\text{исходный}}^{+6}} \cdot 100 \%$$

Таблица 1 - Определение степени обезвреживания токсичного хромсодержащего отхода

Параметр	Примеры			
	1	2	3	4
Исходное содержание (Cr^{6+}), % масс.	2,34	3,5	0,5	0,33
Содержание(Cr^{6+}) после обработки, %масс.	0,05	0,02	отсутствие	отсутствие
Степень обезвреживания, %	97,86	99,4	100	100
Содержание (Cr^{6+}) в фильтрате, % масс.	отсутствие	отсутствие	отсутствие	отсутствие

Получены математические зависимости результирующей функции от 3 факторов (получены уравнения второго порядка). Значимость коэффициентов регрессии проверена по критерию Стьюдента (2,77); адекватность проверена по критерию Фишера (17,4), что доказывает адекватность подобранной зависимости.

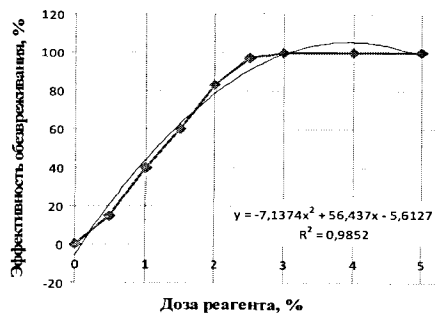


Рисунок 1 - Зависимость степени обезвреживания токсичного хромсодержащего отхода от дозы реагента - восстановителя гидразина

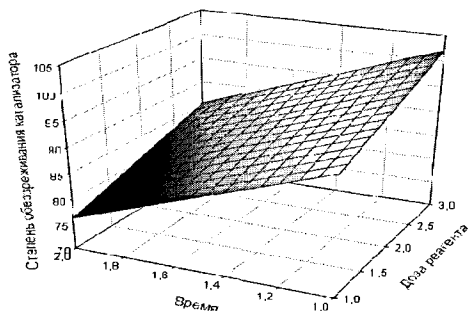


Рисунок 2 - Поверхностная диаграмма распределения степени обезвреживания хромсодержащего отхода в зависимости дозы реагента и времени (при зафиксированном на нулевом уровне температуры: W=80)

Максимальное значение степени обезвреживания (100%) токсичного хромосодержащего отхода - алюмохромового катализатора имеет (рис.1) при следующих значениях факторов: дозы реагента (2,2÷3%); температуры (70÷100°С); времени (1÷1,45 часа) (рис. 2). Определение остаточного хрома (VI) проводили фотометрическим методом, основанным на селективной экстракции хроматов. Одновременно удаление (Cr^{6+}), практически до отсутствия, происходило и в водном фильтрате, что доказывает применение раствора гидразина для очистки сточных вод от токсичного хрома (Cr^{6+}).

Опыты по получению битумной смолы из тяжелых нефтяных фракций проводили методом окислительной термодеструкции в колбе с обратным холодильником-конденсатором и подачей воздуха под слой сырья (барботажем). Значение выхода смолы стремится к максимуму при следующих значениях факторов: расход воздуха (1,8÷2 л/мин.) на 300 см³ загруженного сырья; температура (255÷280 °С); времени (3,5÷4 часа).

Таким образом, разработанные методики обезвреживания токсичного хромосодержащего отхода и переработки тяжелых нефтяных фракций доказаны математическими зависимостями, что обеспечивает сокращение полигонов на природных землях, снижение риска загрязнения почвы, подземных вод соединениями хрома (+6), сокращение выброса углекислого газа, влияющих на здоровье населения.

В третьей главе представлены результаты экспериментов и их обсуждение по использованию восстановленного хромосодержащего отхода - отработанного алюмохромового катализатора в качестве пигмента и наполнителя в составе ЛКМ.

В первую очередь испытывался отработанный пылевидный катализатор ИМ-2201 как пигмент для ЛКМ. Анализировались, сравнивались: катализаторная пыль с электрофильтров, отсев катализатора (фракция менее 71мкм) с технической окисью хрома (III) на соответствие показателей качества пигмента по ГОСТ 2912-79 (таб. 2).

Таблица 2- Сравнительная характеристика физико-химических свойств восстановленного токсичного отхода и хромового пигмента

№	Показатели	Пигмент Cr ₂ O ₃	Катализатор 65 мкм	Катализатор, 71мкм
1	Массовая доля общего хрома в пересчете на Cr ₂ O ₃ , %, не менее	99	15-20	15-20
2	Массовая доля веществ, растворимых в воде, %, не более	0,1-0,2	4,36	2,2
3	pH водного раствора	6-8	6,9	7,0
4	Маслоемкость, г/100г, не более	25	25-26	48-50
5	Укрывистость, г/м ² , не более: на льняном масле – на олифе -	12-14 -	20,6 67,5	125,8 164,0

Как видно из представленных результатов, катализаторная пыль с электрофильтров и отсев катализатора (менее 71мкм) не проходят по показателю массовая доля общего хрома, что объясняется химическим составом катализатора (15-20 % Cr₂O₃, 80-85 % Al₂O₃). Массовая доля водорастворимых веществ (соединения Cr⁺⁶, калия, железа) выше нормируемой. Для фракции катализатора (менее 71мкм) показатель маслоемкости в два раза выше пигментной Cr₂O₃, а показатель укрывистости - в десять раз. Для катализаторной пыли показатель маслоемкости соответствует норме, показатель укрывистости выше в пять раз. Использование катализаторной пыли проводили комплексно, в качестве пигмента, наполнителя одновременно в составе красок, грунтовок (таб. 3, 4).

Таблица 3 - Характеристика масляных красок, приготовленных на основе восстановленного токсичного хромсодержащего отхода

№	Нормируемые показатели	МА-25	Рецептура 1
1	Вязкость по ВЗ-4, с, при 20° С	65-140	85
2	Укрывистость, г/м ² , не более	80-235	135
3	Время высыхания до степени 3 при 20° С, ч, не более	24	4
4	Водостойкость пленки при 20±2° С, ч, не менее	0, 5	0, 5
5	Содержание пленкообразующих, %, не менее	22	38
6	Стойкость пленки к сухому облучению, ч, не менее	2	2
7	Цвет	зеленый	зеленый

Показатели краски по рецептуре 1 соответствуют требованиям норм для краски МА-25. Разработаны рецептуры масляных красок различных видов с добавкой восстановленного катализатора в количестве 20–40 % масс (рис. 3.)

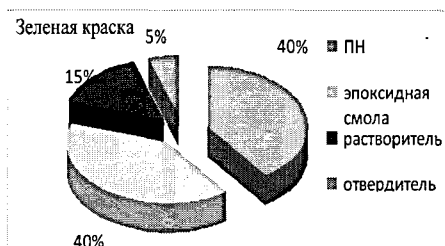
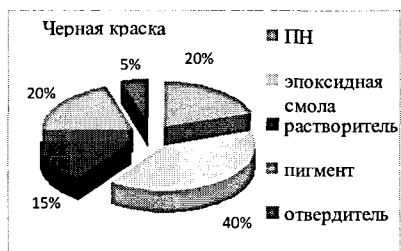


Рисунок 3 - Рецептуры приготовления краски на основе пигмента – наполнителя, полученного из токсичного хромсодержащего отхода

При приготовлении грунтовок в рецептурах 5,6,7 менялось соотношение катализаторной пыли от 58 до 70 % масс и эпоксидной смолы от 20 до 35 % масс, в качестве отвердителя использовался полиизоцианат (таб. 4.).

Из полученных результатов видно, что при увеличении содержания смолы в грунтовке (рецепты 6 и 7) снижаются показатели водостойкости и времени высыхания до степени 3. Визуально значительно уменьшается вязкость - грунтовка из пастообразного переходит в жидкое состояние. Состав рецептуры 5 удовлетворяет требованиям норм для грунтовки ЭП-057, предназначенных для строительных работ, защиты от коррозии стальных конструкций.

Таблица 4 - Сравнительная характеристика грунтовок, приготовленных на основе восстановленного токсичного хромсодержащего отхода

№	Нормируемые показатели	ЭП-057	Рец.5	Рец.6	Рец.7
1	Цвет	Светло-зеленый	Темно-зеленый		
2	Содержание нелетучих, % масс	86,5-88,5	90	93	88
3	Время высыхания до степени 3, при 20±2°С, ч, не более	1	1	1	1
4	Жизнеспособность грунтовки, ч, не менее	12	12	12	12
5	Водостойкость при 20±2°С, ч, не менее	48	48	48	48
6	Адгезия, балл, не более	1	1	1	1

На основе проведённых исследований предлагается методика приготовления пигмента-наполнителя (рис. 4). Основные стадии: обезвреживание 3 % водным раствором гидразина достигается в обогреваемой ёмкости 1, при 100 °С, в течение

1 часа. Затем шнеком 3 перегружают влажный катализатор в бисерную мельницу 3. Продолжительность перетирания от 3 до 10 минут (до размера частиц 30-40 мкм); сушка в печи 4 при температуре 200-250 °С; перегрузка готового пигмента-наполнителя в бункер 5.

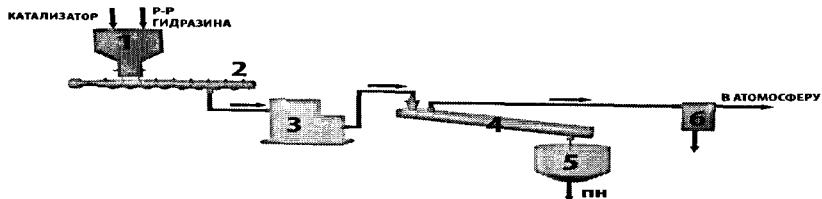


Рисунок 4 - Схема производства пигмента - наполнителя из токсичного отхода – отработанного алюмохромового катализатора (1. Емкость; 2. Шнек; 3. Бисерная мельница; 4. Печь; 5. Бункер; 6. Скруббер)

Алгоритм приготовления красок готовых к применению (рисунок 5). Основные стадии: диспергирование в шаровой мельнице 1; достижение требуемой степени перетирания; перекачивание краски насосом 2 в смеситель 3; перемешивание и типизация краски в смесителе (подколеровка пигментными пастами, подгонка цвета под эталон, регулирование вязкости, содержание плёнкообразующего и растворителя). Перекачивание краски на фильтр 4 и подача краски на фасовку.

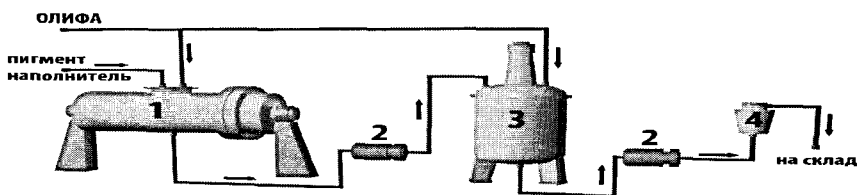


Рисунок 5 - Схема производства масляных красок, не содержащих токсичный хром и готовых к применению в строительстве (1. Шаровая мельница; 2. Насос; 3. Смеситель; 4. Фильтр)

Основное оборудование: мельница типа МТ-140 с рубашкой для водяного охлаждения (габариты 1660×770×2710 мм); мощность электродвигателя 30 кВт (частота вращения 1500об/мин); шаровая мельница ёмкостью 4 м³ со стальными шарами. Футеровка мельницы выполнена в виде съёмной цилиндрической

обечайки из листовой стали. Мельница для диспергирования пигментов снабжена рубашкой для охлаждения. Смеситель ёмкостью 5 м³ с пропеллерной мешалкой. Корпус смесителя изготовлен из углеродистой стали (высота 2090 мм, диаметр 1800 мм). Внутри смесителя вращается вал с пропеллерной мешалкой (частота вращения вала – 130 об/мин, масса смесителя – 2430 кг, мощность электродвигателя ВАО-2-41-6 – 3 кВт).

Полученная зависимость влияния количества восстановленного токсичного отхода на комплекс эксплуатационных свойств лакокрасочных материалов позволяет расширить объем промышленной продукции по ресурсосберегающим технологиям и снизить уровень экологических рисков нефтехимических производств.

В четвертой главе представлены результаты экспериментов и их обсуждение по использованию восстановленного хромсодержащего отхода - отработанного алюмохромового катализатора в составе асфальтобетонов.

Методика приготовления асфальтобетонной смеси заключалась в смешении нагретых минеральных материалов, введении вязкого битума и перемешивании его с минеральными материалами в нагретом состоянии. Алюмохромовый катализатор, измельчённый на шаровой мельнице, имел зерновой состав, мас. %: мельче 1,025 мм – 99,9; остальные показатели свойств минерального порошка соответствовали ГОСТ Р 52129-2003 (пористость, % не более 35, набухание образцов из смеси порошка с битумом, % - не более 2,5, водостойкость образцов из смеси порошка с битумом, % - не более 0,7, показатель битумоемкости, г - не более 80, влажность, % по массе - не более 1,0). Природный песок соответствовал ГОСТ 8736-93; в качестве связующего использовали битум дорожный класс БНД, ГОСТ 22245-90.

Изготовление и испытание образцов проводили согласно ГОСТ 12801-98. На основании полученных результатов можно заключить, что образцы асфальтобетонных смесей, в состав которых входит восстановленный алюмохромовый катализатор, имеют показатели физико-механических свойств лучше, чем стандартный образец (рис. 6).

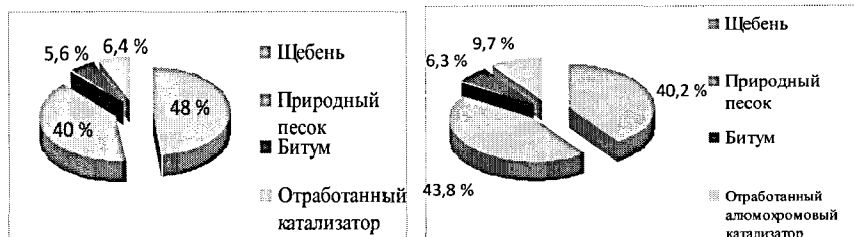


Рисунок 6 - Составы асфальтобетонных смесей на основе восстановленного хромсодержащего отхода

В рецептурах смеси оптимальное количество алюмохромового катализатора должно быть в пределах $6,4 \div 12,5$ мас.% (образцы 2-4). Уменьшение или увеличение содержания катализатора в смеси приводит к снижению физико-механических показателей: водонасыщения и коэффициента водостойкости (образцы 1-5). (таб. 5).

Таблица 5 - Результаты испытаний образцов асфальтобетонных смесей на основе восстановленного токсичного хромсодержащего отхода

Показатели	Стандартный образец	1	2	3	4	5
Плотность, г/см ³	2,34	2,31	2,34	2,35	2,34	2,28
Водонасыщение, об. %	0,73	2,59	2,56	0,7	1,98	6,14
Набухание, об. %	0,0	0,9	0,0	0,0	0,0	1,2
Предел прочности при сжатии, МПа, при температуре 20°С	5,1	4,0	5,1	5,3	5,3	3,5
50°С	2,7	2,0	2,7	2,9	2,7	1,8
Коэффициент водостойкости	1,02	0,9	1,05	1,1	1,02	0,8

Максимальное значение предела прочности при сжатии при температуре 50°С достигается при следующих пределах значений: процентное содержание щебня ($44 \div 51,1$); коэффициент водостойкости ($0,825 \div 0,864$). Полученный технический результат – применение отработанного катализатора в составе асфальтобетона отражен в патенте 2403217 RU C1 C04B026/26.

В пятой главе представлены результаты экспериментов и их обсуждение по использованию отхода - тяжелых нефтяных фракций для получения битумного лака

Полученная битумная смола по физико-химическим свойствам отвечала требованиям ГОСТ 21822 – 76 (марки Б), а именно: внешний вид – однородная, черного цвета; температура размягчения по кольцу и шару, °С - 109; глубина проникания иглы при 25 °С, 0,1 мм - 4; массовая доля веществ, нерастворимых в толуоле, %, не более - 0,15; температура вспышки 240°С; растворимость в льняном масле - полная (таб. 6). Методика производства битумного лака следующая: синтез битумной смолы; смешение смолы с растворителем; фильтрация лака; конденсация, сбор легких углеводородов.

Таблица 6 - Характеристика материалов, продукции на основе отхода тяжелых нефтяных фракций

Наименование сырья, материалов, продукции	ГОСТ или ТУ	Показатели качества	Норма	Область применения продукции
1. Тяжелые нефтяные фракции (отработанное охлаждающее масло) (сырье)	Согласно регламента производства	1. ρ_4^{20} 2. Вязкость, мм ² /с	$\geq 1,05$ ≥ 250	Исходное сырье
2. Битумная смола (продукт)	ГОСТ 21822 – 76	Температура размягчения	≥ 100 °С	Промежуточное сырье
3. Растворитель: ксилол нефтяной, уайт-спирит (реагенты)	ГОСТ 14710-78 ГОСТ 3134-78	– –	– –	Растворитель для лака
4. «Легкие» углеводороды (конденсат, продукт)	Методика ТНХК № 1151 – 67 № 1151 - 59	1. Плотность, г/см ³ 2. Т н.к. °С 3. Т к.к. °С 4. Т исп. °С	0,850÷0,950 ≥ 100 ≤ 250 ≥ 30	Компонент бензина, дизельного топлива
5. Сиккатив (реагент)	ТУ 20511.559 -84	–	–	Катализатор высыхания пленки
6. Битумный лак (полученный товарный продукт)	ГОСТ 8420– 74 ГОСТ 17537 – 72 ГОСТ 19007 - 73	1. Внешний вид 2. Условная вязкость (°ВУ), 3. Массовая доля нелетучих веществ (%) 4. Время высыхания о степени 3, (ч)	Черного цвета жидкость 18÷35 37 24	Готовый продукт

Основной состав рецептуры битумного лака, получаемого периодическим способом, составил: 1. Лаковая смола 50 %. 2. Растворитель (ксилол, уайт-спирит) 45 %. 3. Сиккатив 5 %. Принципиальная технологическая схема процесса показана на рисунке 7.

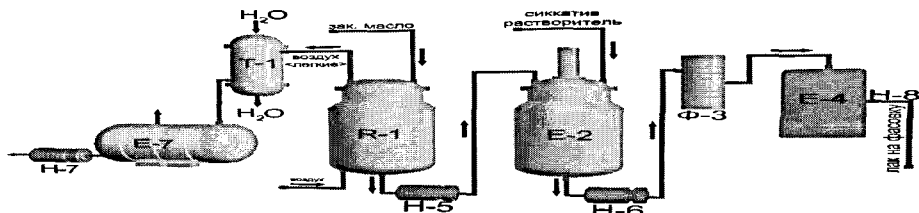


Рисунок 7 - Схема производства битумного лака из тяжелых нефтяных фракций: (Т-1 – теплообменник; R-1 – реактор; E-2 – емкость для смешения; Φ-3 – фильтр «Куно»; E-4 – емкость для продукции; H-5, H-6, H-7, H-8 – насосы; E-7 – емкость для сбора «легких» углеводородов)

Отработанное охлаждающее масло (тяжелая нефтяная фракция) загружается в реактор R-1, где нагревается до 300 °С, подается поток воздуха через распределительную решетку со скоростью 1000 -1500 м³/ч., в течение 5-ти часов, через боковой штуцер реактора отбирается проба продукта для определения температуры размягчения, далее жидкая лаковая смола охлаждается до температуры 120-130 °С и перекачивается насосом H-5 в смеситель E-2, после этого смеситель продувается азотом. Для исключения забивок распределительной решетки часть растворителя заливается через счетчик – дозатор в реактор и скачивается насосом H-5 в смеситель E-2, где происходит смешение лаковой смолы с оставшимся растворителем и сиккативом при температуре 15-25 °С в течение 1 ч. Полученный лак подают насосом H-6 на фильтрацию в патронный фильтр Φ-3, откуда лак самотеком поступает в емкость готовой продукции E-4 и на фасовку в бочки емкостью 200 л. Отходящие через верх реактора R-1 легкие углеводороды конденсируются в холодильнике-конденсаторе Т-1 и поступают в емкость E-7 и выводятся для утилизации в составе легких бензиновых фракций. Отработанный воздух после конденсации углеводородов сбрасывается в

атмосферу. По полученным показателям процесса был рассчитан материальный баланс и расходные нормы сырья на получение 10550 кг битумного лака (таб. 7).

Таблица 7 - Материальный баланс процесса на 1 загрузку получения битумной смолы их тяжелой нефтяной фракции

Получение битумной смолы			
Загружено (кг)		Получено (кг)	
Тяжелая нефтяная фракция (отработанное охлаждающее масло)	10550	Лаковая смола	5275
		Легкие» углеводороды	5275
Итого	10550		10550
Получение битумного лака			
Загружено (кг)		Получено (кг)	
Лаковая смола	5275	Битумный лак	10550
Растворитель	4747,5		
Сиккатив	527,5		
Итого	10550		10550

Таким образом, реализация разработанных методик по утилизации токсичных хромсодержащих отходов, тяжелых нефтяных фракций позволит решить задачи ресурсосбережения и снизить техногенную нагрузку на природную среду.

В работе заложена теоретическая и практическая база дальнейших исследований по разработке методологических основ комплексной утилизации одних из наиболее экологически опасных техногенных новообразований: хромсодержащих отходов, тяжелых нефтяных фракций.

ВЫВОДЫ

1) Разработана методика восстановления токсичного отхода, подтвержденная математической зависимостью между дозой гидразина, температурой; временем и 100% степенью обезвреживания хромсодержащего отхода, обеспечивающая сокращение полигонов на природных землях, снижение риска загрязнения почвы, подземных вод соединениями хрома (+6);

2) получена зависимость влияния количества восстановленного хромсодержащего отхода - алюмохромного катализатора на комплекс эксплуатационных свойств: асфальтобетона, лакокрасочных материалов, обеспечивающая развитие ресурсосберегающих технологий и снижения уровня

экологических рисков нефтехимических производств;

3) разработана методика утилизации тяжелых нефтяных фракций - методом окислительной термодеструкции, обеспечивающая сокращение выбросов углекислого газа в атмосферу и получение битумного лака, необходимого для защиты материалов от коррозии;

4) установленный компонентный состав и подобранные рецептуры асфальтобетона, масляных красок, грунтовок (по образцу ЭП-057), шпатлевок (по образцу КО-0035) с использованием восстановленного хромсодержащего отхода расширяет ассортимент материалов, защищающих от коррозии стальные конструкции, эксплуатируемые в атмосферных условиях;

5) использование восстановленного хромсодержащего отхода в составе лакокрасочных материалов, асфальтобетона, дает возможность предприятиям нефтегазовой отрасли создавать безотходные территориально-производственные комплексы и экономить расходы на строительство бункеров, повышать долю отходов в общем сырьевом балансе;

6) промышленные испытания подтвердили высокие эксплуатационные показатели дорожного асфальтобетонного покрытия, лакокрасочных материалов на основе восстановленного токсичного хромсодержащего отхода (ТКНС УрО РАН, ООО «СМУ-17»).

ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в изданиях, рекомендованных ВАК РФ

1.Егоров А.Н. Использование хромсодержащего отхода производства в качестве вторичного сырья [Текст] / А.Н. Егоров, В.Д. Шантарин, С.Т. Гуляниц // Известия вузов. Нефть и газ. – 2010.- №3. – С. 111 – 117. (0,45/0,15 п.л.).

2.Егоров А.Н. Эффективные пути утилизации отходов нефтегазоперерабатывающей отрасли [Текст] / А.Н. Егоров, В.Д. Шантарин // Известия ВУЗов. Нефть и газ – 2012.-№.1 – С. 95 - 102. (0,5/0, 25 п.л.).

3. Егоров А.Н. Лакокрасочные материалы - из отходов процесса дегидрирования. Ресурсо - экологический аспект [Текст] /А.Н. Егоров, В.Д. Шантарин //Известия Вузов. Нефть и газ–2013.-№.1 – С. 114 - 120. (0,45/0,22п.л.).

4. Егоров А.Н. Алюмохромовые катализаторы - пути утилизации с целью получения товарных продуктов [Текст] /А.Н. Егоров // Нефтепереработка и нефтехимия - 2013.- № 3. - С. 91 – 99 (0, 56 п.л.).

Статьи в сборниках научных трудов, конференций

5. Егоров А.Н. Каталитические процессы дегидрирования углеводородов. Материалы шестой всероссийской научно–техн. конф. «Геология и нефтегазоносность Западно – Сибирского мегабассейна». – Тюмень: ТюмГНГУ, 2009. - С.146 – 149.

6. Егоров А.Н. Утилизация отработанных катализаторов нефтехимических производств актуальная экологическая проблема/ Материалы 15-й международной научно–прак. конф. «Природные и интеллектуальные ресурсы Сибири». – Томск: ТУСУР, 2009. – С. 54- 57.

7. Егоров А.Н. Утилизация отработанных катализаторов нефтехимических производств//Вестник ТГСПА им. Д.И.Менделеева. Выпуск 1. – Тобольск: ТГСПА, 2009. - С.9 – 16.

8. Егоров А.Н. Использование хромсодержащего отхода производства в составе асфальтобетонной смеси //Материалы Всероссийской научно – технич. конф. «Нефть и газ Западной Сибири». – Тюмень, ТюмГНГУ, 2009. – С.134-139.

9. Егоров А.Н. Катализаторы процесса дегидрирования на основе хрома. Способы рационального использования и утилизации // Материалы шестой Всероссийской научно – техн. конф. «Тобольск – научный». - Тобольск: ТБС РАН РФ, 2009. – С. 50 – 53.

10.Егоров А.Н. Отработанные катализаторы нефтехимических производств как источники загрязнения окружающей среды. Студенческая академия наук САН. - Тюмень: ТюмГНГУ, 2009. – С. 98 – 103.

11.Егоров А.Н. Рациональная утилизация отработанных веществ в условиях малого города Омск – Тара: ОмГПУ, 2009. – 0, 35 п.л.

12.Егоров А.Н. Утилизация отходов производств - актуальная экологическая проблема. Сборник материалов IV Международной научно – практич. конф.

«Традиции, тенденции и перспективы в научных исследованиях». – Чистополь: ИНЭКА, 2010. – С. 189 – 190.

13.Егоров А.Н. Рациональные методы переработки отходов производств //Вестник ТИИ. Выпуск 2. – Тобольск: ТюмГНГУ, 2010. – С.52 – 56.

14.Егоров А.Н. Использование отработанного катализатора как решение проблемы ресурсосбережения и рациональной утилизации отходов производств. Материалы XVIII Всероссийской научно – прак. конф. «Инновации. Интеллект. Культура». - Тюмень: ТюмГНГУ, 2010. – С. 43 - 46.

15. Егоров А.Н. Инновации в решении экологической проблемы по утилизации отходов производств. Международный сборник научных статей «Студенты Вузов – школе и производству». – Ишим: ИГПИ им. П.П. Ершова, 2010. - С. 53 – 55.

16.Егоров А.Н. Безотходные технологии в формировании инновационного мышления специалиста. Материалы XXVI всероссийских Менделеевских чтений. - Тобольск: ТГСПА им. Д.И. Менделеева, 2011. - С. 129 – 31.

17.Егоров А.Н. Утилизация отходов как социальная проблема повышения качества жизнедеятельности человека. Материалы международной научно – практич. конф. «Социальное взаимодействие в различных сферах жизнедеятельности». – СПб.: Экспресс, 2011. – С.333 – 336.

18.Егоров А.Н. Экологические аспекты обезвреживания отходов нефтехимических производств и кубовых остатков/ Сб. материалов научной конференции «Связь времен и поколений». – М.: МГОУ, 2012. – С. 60 – 63.

19.Егоров А.Н. Пути и способы решения проблемы утилизации отходов процесса дегидрирования в условиях региона «Тобольск – научный 2012». Материалы IX Всероссийской научно – прак. конф. с международным участием. - Тобольск: ТКНС УрО РАН, 2012. – С. 214- 216.

20.Егоров А.Н. Идеи мировых компаний в вопросах утилизации отходов. Сборник материалов всероссийской конф. «Развитие инженерного образования в России». - М.: РТВ «Медиа», 2012. – С. 93 – 95.

21.Егоров А.Н. Приоритетные направления утилизации отходов нефтехимических производств как условие экологической безопасности человека.

17

Материалы всероссийской научно-прак. конф. «Новые технологии – нефтегазовому региону». – Тюмень: ТюмГНГУ, 2013. - С. 57 – 62.

22.Егоров А.Н. Отходы нефтехимии - эффективные пути применения. Материалы XX Всероссийской научно – практич. конф. «Инновации. Интеллект. Культура». – Новосибирск: СИБПРИНТ, 2013. – С 35 - 38.

Патенты РФ

1. Патент 2403217 RU C1 C04B026/26 Асфальтобетонная смесь [Текст] / А.Н. Егоров, С.Т. Гулиянц, В.Д. Шантарин; заявитель Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Тюменский государственный нефтегазовый университет».- №2009127941/03 опубл.10.11.2011. - 8с. Бюл. № 31.

Подписано в печать «22» «ноября» 2013. Формат 60x84 1/16. Усл. печ. л. 1
Тираж 100 экз. Заказ №1973

Библиотечно-издательский комплекс
федерального государственного бюджетного образовательного
учреждения высшего профессионального образования
«Тюменский государственный нефтегазовый университет».
625000, Тюмень, ул. Володарского, 38.
Типография библиотечно-издательского комплекса.
625039, Тюмень, ул. Киевская, 52.