

УДК 502.174:662.24

СТЕПАНОВ Е. Э., аспирант ЯГТУ, ГОНЧАРОВ А.В., главный инженер,
КУРИНА Л.И., начальник лаборатории НПЦ по ООС – филиала ОАО «РЖД»
Научный руководитель – ТИМРОТ С.Д., к.т.н., доцент ЯГТУ,
г. Ярославль

ОПЫТ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ ГРУНТА, ЗАГРЯЗНЕННОГО НЕФТЕПРОДУКТАМИ, МЕТОДОМ КАПСУЛИРОВАНИЯ

В области утилизации и обезвреживания нефтесодержащих отходов одной из наилучших доступных технологий, предлагаемых к использованию [1,2], является метод капсулирования. Этот физико-химический процесс позволяет полностью обезвреживать нефтесодержащие отходы, а полученные продукты в ряде случаев использовать вторично.

Данный метод заключается в образовании изолирующей карбонатной капсулы вокруг частиц отхода, что происходит после внесения в отход оксида щелочноземельного металла (как правило, оксида кальция). Перед внесением оксида металла отход обрабатывают поверхностно-активным веществом (ПАВ) для стабилизации процесса адсорбции. В ряде экспериментов для интенсификации образования гомогенной смеси отхода и вносимых реагентов используют перемешивающие устройства [3].

В результате реакции гидроксида металла с углекислым газом, содержащимся в окружающем воздухе, начинает происходить процесс карбонизации металла на поверхности нефтесодержащего материала.

Экономически целесообразно применять в качестве основного реагента оксиды кальция или магния, а в качестве ПАВ – стеариновую кислоту, дизооктилсульфосукцинат натрия, пальмитиновую кислоту, парафиновое масло, нонилфенолтетрагликолевый эфир или другие подобные им функциональные добавки.

Обезвреживание нефтесодержащих отходов методом реагентного капсулирования может проводиться как на открытой местности, так и в закрытых помещениях с использованием специального оборудования.

Возможность перехода содержимого капсулы в водный раствор снижается на несколько порядков. Со временем (в течение 1-3 месяцев) вследствие продолжающейся карбонизации поверхности капсулы прочность оболочки существенно возрастает. Капсулированный материал выдерживает объемное давление до 5 МПа (без заметного разрушения), а также многократное циклическое замораживание и воздействие слабокислой среды.

Для обезвреживания 1 тонны нефтесодержащих отходов может потребоваться от 150 до 1200 кг известняко содержащего реагента. Пропорции зависят от содержания нефтепродуктов (и количественного, и качественного), а также от технической возможности тщательно перемешать массу до однородности (т.е. возможности гомогенизации). Затем в полученную смесь для возникновения химической реакции по определённой программе добавляется

вода в количестве, не превышающем 70% от массы нефтесодержащих отходов.

Далее, в результате экзотермической реакции продолжительностью от трех до семи минут, сопровождающейся нагревом образца до температуры от 70°C до 100°C и постоянным механическим перемешиванием, получается сухое порошкообразное вещество (капсулированный материал), по внешнему виду напоминающее гранулированный песок разной фракции. Каждая частица такого вещества представляет собой микрокапсулу, внутри которой находится загрязненный материал, покрытый снаружи прочной, водонепроницаемой и биологически нейтральной для природной среды карбонатной оболочкой.

Показателем завершенности процесса обезвреживания НСО будет являться показатель кислотности рН.

Основными преимуществами метода реагентного капсулирования по сравнению с другими способами обезвреживания нефтесодержащих отходов являются:

- отсутствие побочных продуктов в виде золы или выбросов других вредных веществ в атмосферу (что характерно для сжигания);
- ликвидация микроорганизмов и запаха (преимущество перед биологическим способом);
- высокая скорость (оперативность) и возможность проведения процесса обезвреживания вблизи мест образования отходов и их хранения;
- универсальность, т.е. применимость ко многим видам отходов (например, к обеззараживанию сточных вод);
- возможность вторичного применения продуктов реагентного капсулирования (в качестве строительного материала).

В 2022 году на производственной базе Научно-производственного центра по охране окружающей среды (филиала ОАО «РЖД») проведены опытные испытания технологии капсулирования загрязненного грунта с различной концентрацией нефтепродукта (без предварительной обработки ПАВ).

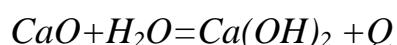
Технологическая схема реагентного капсулирования осуществлялась в три основные стадии:

1. Гомогенизация.

К нефтесодержащему отходу добавляется кальциевая негашеная известь 3 сорта по ГОСТ 9179-2018 (до 70% оксида кальция), после чего осуществляется процесс перемешивания до получения однородной смеси (обогащения за счет равномерного распределения по всей массе). Перемешивание до однородной массы выполнялось с помощью бетоносмесителя с объемом барабана 50 л.

2. Гидратация.

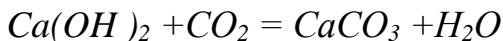
К полученной смеси добавляется вода, происходит химическая (экзотермическая) реакция с выделением теплоты:



3. Карбонизация.

После гидратации в ходе взаимодействия полученного в результате химической реакции гидроксида кальция с углекислым газом, находящимся в окружающем воздухе, происходит формирование оболочек микрокапсул из

карбоната кальция на поверхности нефтесодержащего материала:



На этой стадии происходит упрочнение образованных микрокапсул с получением прочной, водонепроницаемой, биологически нейтральной для окружающей природной среды оболочки из карбоната кальция. Заполненные жидкими нефтепродуктами микропоры оболочки капсулы способствуют гидрофобизации ее поверхности и многократно снижают смачиваемость частиц, уменьшают воздействие на них водной среды, в том числе грунтовых вод и кислотных дождей, а также повышают их стойкость к циклическому промерзанию.

Критериями оценки процесса обезвреживания отходов являлись:

- внешний вид капсулированного материала (полученный материал должен продолжать оставаться сухим, мелкогранулированным и сыпучим);
- прочность оболочки образовавшихся капсул (динамика упрочнения оболочки должна расти);
- pH обработанного материала (динамика должна изменяться в сторону нейтральности);
- содержание нефтепродуктов (показатель должен снижаться);
- токсичность.

Численные значения, полученные по результатам лабораторных исследований, приведены на рисунке 1.

На практике были получены следующие результаты испытаний.

Внешний вид. Прочность оболочки образовавшихся капсул. Полученный материал всех обработанных проб имеет серо-бежевый цвет, неоднородный по гранулометрическому составу. Наряду с порошкообразным и мелкогранулированным сыпучим материалом в пробах также присутствуют комки размером от 5 до 20 мм. Комки легко разламываются руками, внутри они чёрные. Все пробы имеют интенсивный запах нефтепродуктов. Динамика отвердевания комков, снижения запаха в течение 54 дней не прослеживалась.

Водородный показатель pH обработанного материала. Водородный показатель всех обработанных реагентом проб на протяжении всего периода экспозиции оставался на уровне выше 12 единиц pH, динамика изменения в сторону нейтральности не подтверждена.

Содержание нефтепродуктов в пробах. Содержание нефтепродуктов в обработанных пробах ниже, чем в исходном грунте. Однако следует учитывать, что снижение концентрации происходит не оттого, что произошло обезвреживание, а оттого, что в пробы был внесен реагент. Динамика снижения содержания нефтепродуктов в течение 54 дней экспозиции не прослеживалась.

Содержание нефтепродуктов в водных вытяжках исходной и обработанных проб. Отмечено, что концентрация нефтепродуктов в растворах всех исследованных проб достоверно не отличается друг от друга. Этот факт свидетельствует о том, что капсулы, образуемые при взаимодействии реагента с загрязнённым грунтом, растворимы в воде. Динамика снижения содержания нефтепродуктов в водных вытяжках в течение 54 дней экспозиции не

прослеживалась.

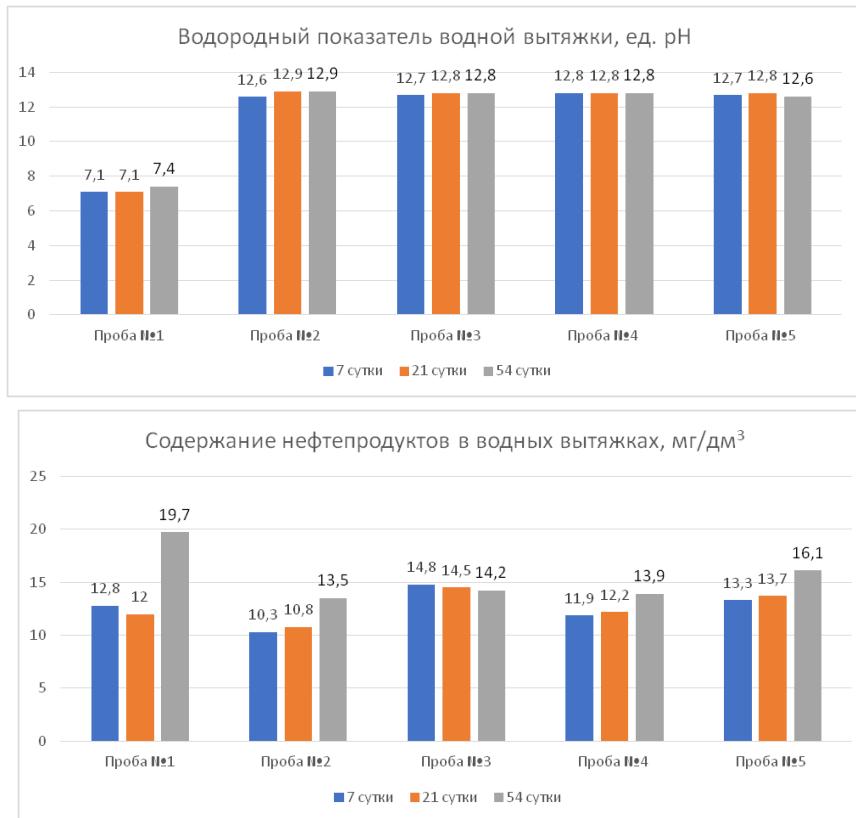


Рисунок 1. Результаты лабораторных исследований

Токсичность. Исходный загрязнённый грунт и все обработанные пробы по результатам биотестирования отнесены к III классу опасности.

Таким образом, по результатам проведённых испытаний можно однозначно заключить, что примененная технологическая схема обезвреживания грунта не показала эффективности и нуждается в доработке. Причиной неудачных испытаний, по-видимому, стало некачественное приготовление смеси «грунт-известь», а также применение негашеной извести низкого качества.

Предлагаются следующие пути модернизации технологического процесса обезвреживания грунта методом капсулирования:

1. Применение более совершенных способов перемешивания смеси (как механического, так и физического).
2. Применение негашеной извести высокого качества (с содержанием оксида кальция 90% и более).
3. Подбор и применение эффективных ПАВ.

Список литературы:

1. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям ИТС 15-2021 «Утилизация и обезвреживание отходов (кроме обезвреживания термическим способом (сжигание отходов));
2. ГОСТ Р 57447-2017 Наилучшие доступные технологии. Рекультивация земель и земельных участков, загрязненных нефтью и нефтепродуктами;
3. Холкин Е. Г., Штриплинг Л. О., Ларионов К. С. Ликвидация последствий аварийных разливов нефтепродуктов с использованием технологии реагентного

капсулирования // Арктика: экология и экономика. — 2017. — № 1 (25). — С. 120—129.