

ПЕРСПЕКТИВЫ УТИЛИЗАЦИИ ШЛАМОВ НА ОСНОВЕ СЕРО- И ФОРМАЛЬДЕГИДСОДЕРЖАЩИХ ОТЛОЖЕНИЙ

**О.И. Кондратьев, К.Л. Чертес, О.В. Тупицына, В.Н. Пыстин,
Е.Н. Петренко**

Самарский государственный технический университет

Рассмотрена проблема утилизации высокотоксичных, коррозионных шламовых отходов нефтепереработки на основе реагентов-поглочителей, содержащих формалин. На основе результатов лабораторных исследований предлагаются перспективные направления утилизации такого рода шламов в качестве биоингибиторов разложения ТКО в условиях полигонов с минимальным экологическим воздействием на компоненты экосистем.

Ключевые слова: биоингибиторы, утилизация шламов, полигоны ТКО, серосодержащие отложения, отложения формальдегидсодержащие, ингибирование газообразования

Prospects for the Recovery of Sludge on the Basis of Gray- and Formaldehyde-Containing Sediments

O.I. Kondratiev, K.L. Chertes, O.V. Tupitsyna, V.N. Pystin, E.N., Petrenko

Samara State Technical University, 443100 Samara, Russia

The problem of recovery of highly toxic, corrosive sludge oil refining waste based on formalin-containing reagents is considered. Based on the results of laboratory studies, promising areas for the recovery of this type of sludge as bioinhibitors of the decomposition of solid municipal waste in conditions of landfills with minimal environmental impact on ecosystem components are proposed.

Keywords: bioinhibitors, sludge recovery, landfill of solid municipal waste, sulfur-containing deposits, formaldehyde-containing deposits, gas formation inhibition

DOI: 10.18412/1816-0395-2019-05-32-36

В России растёт добыча сернистой и высокосернистой нефти, содержащей сероводород и низкомолекулярные меркаптаны. Данные соединения способствуют образованию серо- и формальдегидсодержащих отложений в коммуникациях, резервуарных парках, теплообменниках и др. В результате пропарки технологического оборудования на площадках предприятий нефтяного комплекса образуется высокотоксичный промышленный

отход — шлам чистки емкостей и трубопроводов от нефти и нефтепродуктов (далее — шлам) [1].

Известно, что формальдегид и содержащие его отходы обладают способностью к подавлению жизнедеятельности микроорганизмов (биоингибирование), в частности метаногенов [2]. В литературе представлены сведения об использовании формальдегида и формалина в качестве антисептиков [3]. Механизм действия подавления микроби-

ального разложения продуктов связан с денатурацией белков микроорганизмов. Поэтому данный метод успешно используется в кожевенно-меховой, деревообрабатывающей, гидролизной отраслях промышленности, в медицине, где нежелательно побочное развитие патогенной микрофлоры. Был установлен ингибирующий эффект, оказываемый формальдегидом и формалином на нитрозные [4], сульфатвосстанавливающие бактерии

[5]. Наряду с формальдегидом в концентрации 100–400 мг/л метаногенез ингибируют сульфиды в концентрации 100–500 мг/л и сероводород в концентрации 250–1000 мг/л [6].

Технологию биоингибирования анаэробной микрофлоры применяют и на полигонах твердых коммунальных отходов (ТКО). Известно, что наиболее продуктивный период газогенерации объектов размещения ТКО приходится на окончание активного периода эксплуатации объекта. Поэтому проведение комплексных мероприятий по сбору и отведению биогаза или ингибирование процессов газообразования в толще свалочного массива способствует обеспечению экологической безопасности объекта. Как правило, данный метод используют, когда сбор и утилизация биогаза экономически нецелесообразны — это относится к малым полигонам и несанкционированным свалкам ТКО, а также другим объектам исторически накопленного экологического вреда от размещения отходов органической природы [7].

Кроме того, существуют поисковые исследования по подавлению газообразования на полигонах захоронения ТКО с использованием отходов, содержащих хлорную известь, креазот, ихтиол [8]. Однако промышленное освоение технологий с применением перечисленных веществ сдерживается небольшими количествами их образования, в то время как предлагаемые для ингибирования серо- и формальдегидсодержащие отходы образуются в большем количестве.

Рабочей гипотезой исследований выступает возможность обеспечения утилизации серо- и формальдегидсодержащих шламов нефтяного комплекса в качестве биоингибиторов разложения ТКО в условиях полигонов с минимальным экологическим



Рис. 1. Образцы отложений:

1 – в секциях АВО; 2 – отложения из рефлюксной емкости после её очистки, отложения в трубопроводе между АВО и рефлюксной емкостью

Fig. 1. Samples of sediment:

1 – in sections АСНЕ; 2 – deposits from the reflux accumulator after its cleaning, deposits in the pipeline between the АСНЕ and the reflux accumulator

воздействием на компоненты экосистем.

Цель работы — обоснование экологически безопасного полигонного захоронения ТКО совместно с серо- и формальдегидсодержащими отходами нефтяного комплекса с одновременным использованием последних для ингибирования биогаза.

Сравнительный ресурсный анализ отхообразующих пространств крупных градопромышленных агломераций показывает, что наиболее полному удовлетворению потребности в полигонной обработке ТКО отвечают серо- и формальдегидсодержащие шламы нефтяного комплекса. Источником шламов, обладающих биоингибирующими свойствами, выступают отложения в охлаждающем оборудовании и коммуникациях [10].

Шламы представлены продуктами взаимодействия серы, содержащейся в нефти, и

меркаптанов C_1-C_2 с поглошителем на основе формалина, добавляемым в нефть. Так как данные отходы содержат в себе токсичные соединения, имеется риск вторичного загрязнения компонентов природной геосреды соединениями серы и формальдегидом при ненадлежащем обустройстве полигонов: отсутствии гидроизоляции оснований участков складирования, некачественных уплотнении и послойной пересыпке ярусов ТКО, ненадежном состоянии сооружений гидротехнической защиты периметра полигона (СанПиН 2.1.7.1322-03).

Для обоснования возможности утилизации шлама по данному направлению были отобраны и проанализированы образцы отложений. Наиболее представительные виды отложений из рефлюксных емкостей и аппаратов воздушного охлаждения (АВО) представлены на рис. 1 и 2.



Рис. 2. Сульфиды металлов, преимущественно железа, взятые из АВО
Fig. 2. Sulfides of metals, mainly iron, taken from АСНЕ

Образцы, взятые на одном из НПЗ, расположенных в Самарской области, исследовали рентгеновским флуоресцентным спектральным методом (РФА) на спектрометре "Спектроскан МАКС — GV", методом химического анализа (количественный и качественный), методом экстракции, ИК-спектральным методом. Основные результаты анализа представлены в табл. 1, 2.

Результаты свидетельствуют о различиях физико-химических свойствах и элементном составе отложений. Образцы из рефлюксных емкостей обладают низкой зольностью (2–15 %), наряду с высоким содержанием серы (до 50 %) и углерода (до 25 %). Отложения, отобранные с трубок и решеток секции АВО, имеют высокую зольность (до 99 %) и представляют в основном смесь сульфидов и оксидов метал-

лов. Кроме того, данные оксиды меди, железа, цинка, входящие в состав образцов, являются и составляющими конструкционных материалов коллектора, решеток и трубок аппаратов.

Анализ показал, что составляющие отложения вещества хорошо поглощают влагу (от 20 % по массе и выше). Это сильно влияет на их свойства, т.к. при насыщении влагой повышается плотность массы (приблизительно от 0,65 до 2 г/см³ и более) и возрастает её твердость.

Масс-спектрометрический и ИК-анализ выявили, что основа отложений из рефлюксных емкостей представлена соединениями со связями С-С, С-S, С-H, S-S (рис. 3). К серосодержащим составляющим относят полиметиленсульфид (тиоформальдегид, тритиан) с различной

степенью полимеризации, набор наиболее легких циклических и линейных сероорганических соединений и элементарной серы в виде циклооктасульфида, а также примесь остатков тяжелых алифатических и, в меньшей степени, ароматических углеводородов линейного и разветвленного строения.

Результаты анализа показывают, что образование отложений в секциях АВО и рефлюксных ёмкостях связано с присутствием в потоке серосодержащих соединений. На основании данного факта был сделан вывод, что источник соединений серы — продукты сорбции сероводорода поглотителями на основе формальдегида. Такие вещества сейчас широко применяются на месторождениях Поволжья (Татарстан), Удмуртии, Южного Урала, Самарской области, Коми. Так, на нефтепромыслах республики Коми в 2013 г. было вовлечено в нефть около 6000 т альдегидсодержащих поглотителей сероводорода [9].

Количество отложений на НПЗ в Самарской области, выгруженное при чистке одной рефлюксной емкости во время ремонта, составило около 6 т. Помимо АВО, емкостей и коммуникаций с ни-

Таблица 1. Данные по отложениям, полученные в результате анализа и лабораторных испытаний
Table 1. Data on sediments obtained as a result of analysis and laboratory tests

Показатель	Дата отбора образца			
	1.03.2016	27.02.2017	09.02.2018	10.03.2018
Место отбора отложений	Трубопровод рефлюксной емкости	Трубопровод рефлюксной емкости	Секции АВО	Трубопровод рефлюксной емкости
Внешний вид	Белая масса с запахом нефтепродуктов	Сухая, пористая серо-черная масса с запахом дренажной воды	Рыхлая белая масса с серыми вкраплениями с запахом н/п	Мазеобразная, влажная, светлосерая масса с черными вкраплениями со специфическим запахом
Потеря массы влаги/ органики, % по массе, при T=800°C,	29,32/63,47	23,60/65,21	30,75/58,27	26,1/72,05
Растворимость (1:1), % по массе:				
НCl	14,16	4,12	10	–
H ₂ O	До 80 °С М	–	До 80 °С М	–
толуол	Н	–	Н	–
этиловый спирт	Н	–	Н	–

Примечание. н/п – нефтепродукты; М – малорастворим; Н – нерастворим.

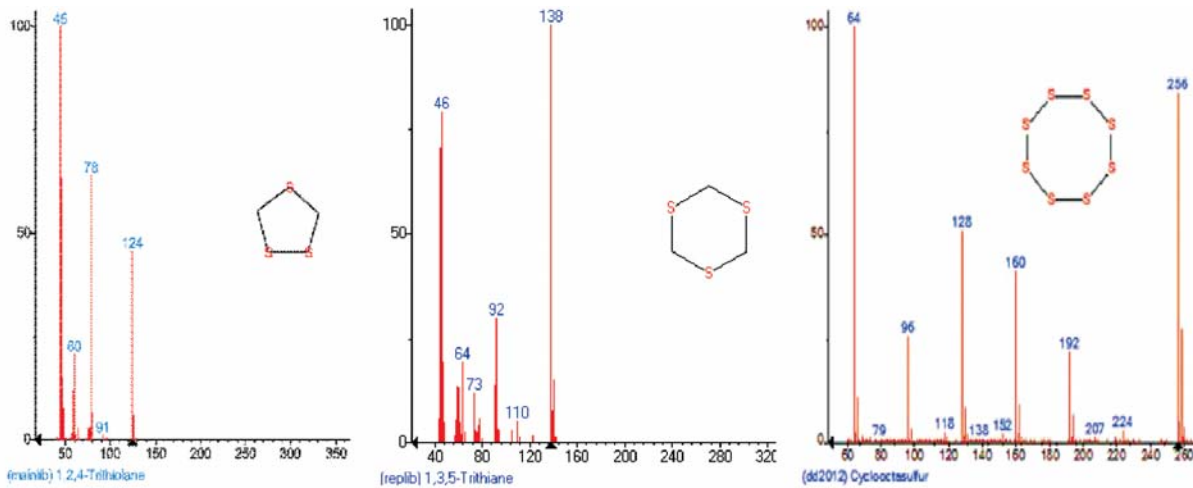


Рис. 3. Масс-спектры отложений из рефлюксных емкостей
Fig. 3. Mass spectra of sediments from reflux accumulators

ми связанных, часть уходит в дренажную канализацию. В целом в 2013–2014 гг. потребление поглотителей на формальдегидной основе в России превысило 15000 т [10]. Теоретически это означает, что на НПЗ, перерабатывающих нефть с поглотителями на основе формальдегида, образуется 1,2–2 тыс. т/год отложений (при товарной концентрации 25–37 % об. формалина), которые вывозятся на заводские полигоны, где хранятся вместе с отработанным катализатором и нефтешламом.

В настоящее время на полигонах ТБО городов Тольятти и Новокуйбышевска выделены опытно-производственные площадки для промышленной апробации предлагаемой технологии (рис. 4). Одним из направлений внедрения выступает создание фрагментов шламовых отходов — биоингибиторов в толще свалочных тел крупнотоннажных полигонов ТКО. Фрагменты подавления газообразования сформированы в пограничной зоне между аэробным и анаэробным разложениями твердых коммунальных отходов. Прослой между зонами также будет выполнять функцию частичной гидроизоляционной защиты полигонов.

Сравнительный ресурсный анализ отходов крупных гра-

Таблица 2. Химический состав отложений
Table 2. The chemical composition of sediments

Содержание, % по массе	Дата отбора образца			
	1.03.2016	27.02.2017	09.02.2018	10.03.2018
Сумма оксидов металлов:	7,11	3,45	–	1,85
Fe ^{2+,3+}	6,1	3,29	9,95	–
оксиды Ca	0,00	0,00	0,00	–
оксиды Mg	0,80	0,00	0,00	–
прочие	0,21	0,16	–	–
Сульфиды	Присутствуют	Присутствуют	Присутствуют	Присутствуют
Хлориды	0,00	–	0,00	–
Сульфаты (SO ₄ ²⁻)	5,23	0,00	0,00	Присутствуют

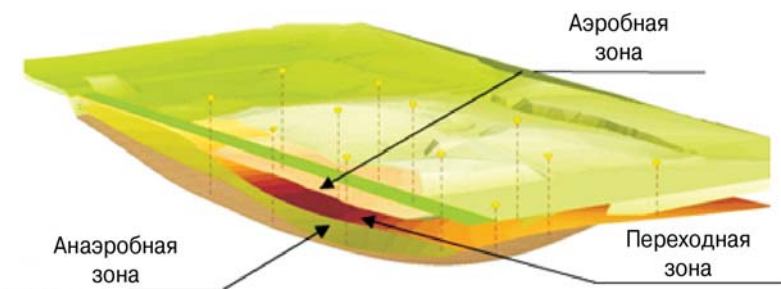


Рис. 4. Объемная модель полигона ТБО г. Тольятти, с расположением шурфов

Fig. 4. Volumetric model of the SMW's landfill of Togliatti, with the location of dug pits

допромышленных комплексов показывает, что требования газоингибирующей полигонной обработки ТКО наилучшим образом отвечают серо- и формальдегидсодержащие шламы нефтяного комплекса. Данный вид отходов образуется в результате зачистки отложений в охлаждающем оборудовании и

коммуникациях в большом количестве и обладает биоингибирующими свойствами. Проведенный качественный и количественный химический анализ позволил определить состав реагента и предложить его использование как ингибитора газообразования в толще свалочного тела полигонов ТКО.

Литература

1. **Приказ** Росприроднадзора от 22.05.2017 г. №242 ред. от 02.11.2018 "Об утверждении Федерального классификационного каталога отходов" [Электронный ресурс]. URL: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_218071/ (дата обращения 30.01.2019).
2. **Gonzalez-Gil G., Kleerebezem R., Lettinga G.** Formaldehyde toxicity in anaerobic systems. *Water Science and Technology*. 2000. Vol. 42. № 5–6. P. 223–229.
3. **Юфит С.С.** Яды вокруг нас. Вызов человечеству. М., Классикс Стиль, 2002. С. 238.
4. **Eiroa Marta, Kennes Christian, Veiga C Maria.** Formaldehyde biodegradation and its inhibitory effect on nitrification. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. 2004. Vol. 79. Issue 5. May. P. 499–504.
5. **Фахриев А.М., Фахриев Р.А.** Состав для нейтрализации сероводорода, подавления роста сульфатвосстанавливающих бактерий и ингибирования коррозии в нефтепромысловых средах. Пат. 2228946 РФ. 2002. Заявл. 29.07.2002; опубл. 20.05.2004. Бюл. № 14. 2 с.
6. **Кузнецов А.Е., Градова Н.Б., Лушников С.В., Энгельхарт М., Вайссер Т., Чеботаева М.В.** Прикладная экобиотехнология. Учеб. пособие. В 2 т. Т. 1. 2-е изд. М., БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. 629 с.
7. **Зеленцов Д.В., Савельев А.А., Чертес К.Л.** Устройство системы пассивной дегазации массивов существующих объектов размещения отходов. Вестник СГАСУ. Градостроительство и архитектура. 2015. № 4(21). С. 100–102.
8. **Чертес К.Л.** Комплексная система подготовки и размещения органоминеральных отходов в отработанных карьерах: Автореф. дис. ... д-ра техн. наук. М., 2006.
9. **Хуторянский Ф.М., Цветков А.Л., Кляцкий Ю.Ю.** Современное состояние химико-технологической защиты от коррозии установок первичной переработки нефти. Проблемы, пути совершенствования. Экспозиция Нефть Газ. 2014. № 4. С. 56–59.
10. **Вартапетян А.Р., Зуйков А.А., Монахов А.Н., Федоров И.И.** О проблеме образования нетипичных сероорганические отложений. Научно-технический вестник ОАО "НК "РОСНЕФТЬ". 2016. № 4. С. 82–86.

References

1. **Приказ** Rosprirodnadzora ot 22.05.2017 g. №242 red. ot 02.11.2018 "Ob utverzhdenii Federal'nogo klassifikatsionnogo kataloga otkhodov" [Elektronnyi resurs]. URL: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_218071/ (data obrashcheniya 30.01.2019).
2. **Gonzalez-Gil G., Kleerebezem R., Lettinga G.** Formaldehyde toxicity in anaerobic systems. *Water Science and Technology*. 2000. Vol. 42. № 5–6. P. 223–229.
3. **Yufit S.S.** Yady vokrug nas. Vyzov chelovechestvu. M., Klassiks Stil', 2002. S. 238.
4. **Eiroa Marta, Kennes Christian, Veiga C Maria.** Formaldehyde biodegradation and its inhibitory effect on nitrification. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. 2004. Vol. 79. Issue 5. May. P. 499–504.
5. **Fakhriev A.M., Fakhriev R.A.** Sostav dlya neutralizatsii serovodoroda, podavleniya rosta sulfatvosstanavlivayushchikh bakterii i ingibirovaniya korrozii v neftepromyslovykh sredakh. Pat. 2228946 RF. 2002. Zayavl. 29.07.2002; opubl. 20.05.2004. Byul. № 14. 2 s.
6. **Kuznetsov A.E., Gradova N.B., Lushnikov S.V., Engel'khart M., Vaisser T., Chebotaeva M.V.** Prikladnaya ekobiotekhnologiya. Ucheb. posobie. V 2 t. T. 1. 2-e izd. M., BINOM. Laboratoriya znaniy, 2012. 629 s.
7. **Zelentsov D.V., Savel'ev A.A., Chertes K.L.** Ustroistvo sistemy passivnoi degazatsii massivov sushchestvuyushchikh ob'ektov razmeshcheniya otkhodov. Vestnik SGASU. Gradostroitel'stvo i arkhitektura. 2015. № 4(21). S. 100–102.
8. **Chertes K.L.** Kompleksnaya sistema podgotovki i razmeshcheniya organno-mineral'nykh otkhodov v otrabotannykh kar'erakh: Avtoref. dis. ... d-ra tekhn. nauk. M., 2006.
9. **Khutoryanskii F.M., Tsvetkov A.L., Klyatskii Yu.Yu.** Sovremennoe sostoyanie khimiko-tekhnologicheskoi zashchity ot korrozii ustanovok pervichnoi pererabotki nef'ti. Problemy, puti sovershenstvovaniya. Ekspozitsiya Neft' Gaz. 2014. № 4. S. 56–59.
10. **Vartapetyan A.R., Zuikov A.A., Monakhov A.N., Fedorov I.I.** O probleme obrazovaniya netipichnykh seroorganicheskie otlozhenii. Nauchno-tekhnicheskii vestnik OAO "NK "ROSNEFT"". 2016. № 4. S. 82–86.

О.И. Кондратьев – магистрант, Самарский государственный технический университет, 443100 Россия, г. Самара, ул. Молодогвардейская 244 • К.Л. Чертес – д-р техн. наук, профессор, e-mail: chertes2007@yandex.ru • О.В. Тупицына – д-р техн. наук, профессор • В.Н. Пыстин – канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник • Е.Н. Петренко – аспирант, e-mail: shn.007@mail.ru

O.I. Kondratiev – Undergraduate Student, Samara State Technical University, 443100 Russia, Samara, Molodogvardeyskaya Str. 244 • K.L. Chertes – Dr. Sci. (Eng.), Professor, e-mail: chertes2007@yandex.ru • O.V. Tupitsyna – Dr. Sci. (Eng.), Professor • V.N. Pystin – Cand. Sci. (Eng.), Senior Research Fellow • E.N. Petrenko – Postgraduate Student, e-mail: shn.007@mail.ru