

ИЗМЕНЕНИЕ ТЕХНОЛОГИИ И ОБОРУДОВАНИЯ ДЛЯ УПРОЩЕНИЯ РЕАЛИЗАЦИИ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ НЕФТЕЗАГРЯЗНЕННОГО ГРУНТА МЕТОДОМ РЕАГЕНТНОГО КАПСУЛИРОВАНИЯ В ЗИМНИХ УСЛОВИЯХ

В статье рассмотрены некоторые особенности реализации метода реагентного капсулирования в зимних условиях. Метод реагентного капсулирования применяется для оперативного устранения последствий аварийных ситуаций, сопровождающихся разливами нефтепродуктов. При подготовке очередной порции нефтезагрязненного грунта в смеси со снегом образуется достаточное количество воды, которая может быть использована в технологическом процессе, в связи с этим предлагается внести изменение в конструкцию установки. Поскольку наличие воды в загрязненном грунте препятствует процессу смешивания с известью, то предлагается изменить традиционную технологию реагентного капсулирования. В ходе эксперимента определена возможность реализации процесса капсулирования по измененной технологии. Предложено использовать энергию химической реакции для получения воды.

Ключевые слова: установка для обезвреживания, реагентное капсулирование, гашение извести, нефтезагрязненный грунт, нефтешлам, обезвреживание, метод преодоления загрязнений, аварийные разливы.

Введение. В настоящее время разработаны и применяются различные технологии по преодолению последствий загрязнения территорий при аварийном разливе нефтепродуктов.

Большинство разработанных методов основано на применении экстрагентов (специальных растворителей) или на промывке почвы водными растворами с добавлением поверхностно-активных веществ [1–6].

Параллельно ведутся исследования, в области обезвреживания нефтешламов, с применением биосорбентов [7–9].

Все эти методы эффективны при положительных температурах окружающей среды и, в большинстве своем, растянуты во времени. Существуют методы обезвреживания при отрицательных температурах, такие как сжигание [10] и применение биоминеральной композиции [11].

Одним из методов оперативного преодоления загрязнений является технология реагентного капсулирования, которая позволяет быстро и эффективно перевести образовавшиеся нефтешламы, относящихся к 3-му классу опасности, в отход 4-го класса с возможностью его дальнейшей утилизации [12]. Параллельно ведутся исследования обез-

вреживания нефтезагрязненных грунтов методом реагентного капсулирования с применением различных реагентов [13–15]. Для обеспечения технологического процесса, на всех ее этапах, разработан ряд установок [7, 16]. Установки позволяют проводить обезвреживание нефтезагрязненного грунта как при положительных, так и при отрицательных температурах воздуха.

По традиционной технологии подразумевается, что нефтезагрязненный грунт содержит минимальное количество воды и при смешивании с оксидом кальция преждевременная реакция капсулирования не возникает.

Однако при отрицательных температурах мы сталкиваемся с рядом проблем, а именно:

— вода, необходимая для процесса капсулирования, замерзает и требует предварительной подготовки;

— в результате оттаивания нефтезагрязненного грунта образуется большое количество воды.

В результате для обслуживания установки требуется дополнительное оборудование для поддержания положительной температуры воды, а также необходимо проводить оценку объема образовавшейся воды.

Постановка задачи. Исходя из вышесказанного, можно выделить следующие задачи:

1) определение возможности использования энергии химической реакции для растапливания снега с целью дальнейшего использования в качестве воды для процесса реагентного капсулирования;

2) изменение традиционной технологии реагентного капсулирования, когда вода в установку поступает вместе с нефтезагрязненным грунтом, до процесса смешивания с оксидом кальция;

3) повышение эффективности использования энергии химической реакции путем изменения конструкции установки.

Теория. В работе [12] представлена технология реагентного капсулирования, которая в упрощенном виде может быть описана при помощи двух химических уравнений:



Технология реализуется в три этапа.

На первом этапе происходит механическое перемешивание нефтезагрязненной почвы с оксидом кальция до образования однородной массы. На втором этапе реализуется уравнение (1), при котором в смесь добавляется вода и при дальнейшем перемешивании происходит реакция гашения оксида кальция с образованием капсулированного материала. Третий этап состоит в насыщении оболочки капсул углекислым газом. Обеспечивается это путем принудительной подачи CO_2 в перемешиваемую смесь [16]. Внешний вид компонентов можно видеть на рис. 1.

Для реализации данного процесса необходима вода, но при отрицательных температурах она замерзает. Предлагается использовать в качестве источника воды снег. Снег загружается вместе с загрязненным грунтом в бункер. Оттаивание снега и нефтезагрязненного грунта будет происходить благодаря образующейся в процессе реакций (уравнения (1–2)) тепловой энергии Q_1 и Q_2 .

Закон Гесса (3) позволяет провести оценку количества энергии, выделяемой в результате реакции (1–2).

$$\Delta H = \Delta H_{\text{кон}} - \Delta H_{\text{исх}}, \quad (3)$$

где ΔH — энтальпия реакции; $\Delta H_{\text{кон}}$ — сумма энтальпий образования продуктов реакции; $\Delta H_{\text{исх}}$ — сумма энтальпий образования исходных веществ.

Для определения количества энергии, выделяемой в результате экзотермической реакции, потребуются стандартные теплоты (энтальпии) образования (ΔH_f^0) веществ, участвующих в химической реакции (табл. 1).

В результате получаем следующее выражение (4):

$$\Delta H^0 = \Delta H_{(\text{Ca(OH)}_2)}^0 - (\Delta H_{(\text{CaO})}^0 + \Delta H_{(\text{H}_2\text{O})}^0), \quad (4)$$

$$\Delta H^0 = -985,0 - (-635,1 - 285,8) =$$

$$= -64,1 \text{ кДж/моль.}$$

Данная теплота образования реакции (1) рассчитана для 1 моля оксида кальция. В связи с тем, что строительная известь 3-го сорта содержит 70 % ак-

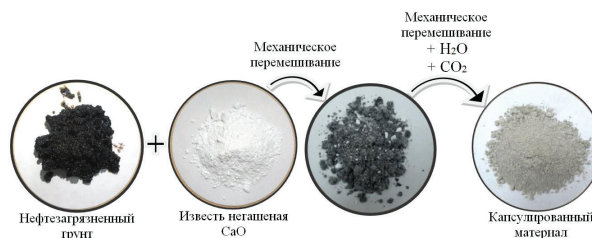


Рис. 1. Традиционная технология реагентного капсулирования

Таблица 1

Энтальпии образования веществ, участвующих в химической реакции

Вещество	Энтальпии образования ΔH_f^0 , кДж/моль
CaO	-635,1
H ₂ O	-285,8
Ca(OH) ₂	-985,0
CO ₂	-393,5
CaCO ₃	-1206,1

тивного оксида кальция, определим количество теплоты, выделяемой при гашении 1 кг строительной извести:

$$n(\text{CaO}) = \gamma \frac{m(\text{CaO})}{M(\text{CaO})} = 0,7 \frac{1000}{56} = 12,5 \text{ моль,}$$

где $n(\text{CaO})$ — количество моль оксида кальция; $m(\text{CaO})$ — масса оксида кальция, равная 1 кг; $M(\text{CaO})$ — молярная масса оксида кальция, равная 56 г/моль.

$$Q(\text{CaO}) = n(\text{CaO}) \times \Delta H^0 =$$

$$= 12,5 \times 64,1 = 801,25 \text{ кДж.}$$

В результате гашения 1 кг извести 3-го сорта происходит выделение 801,25 кДж.

Аналогично проводим расчет выделяемой тепловой энергии для реакции (2). Получаем, что в результате взаимодействия гидроксида кальция с углекислым газом происходит выделение 1531 кДж.

Таким образом, в результате процесса реагентного капсулирования 1 кг нефтезагрязненного грунта выделяется энергия, равная:

$$\sum Q_{\text{xp}} = Q_{(\text{CaO})} + Q_{(\text{Ca(OH)}_2)} =$$

$$= 801,25 + 1534 = 2332,25 \text{ кДж.}$$

Далее надо определить количество энергии, необходимое для оттаивания 1 кг снега (льда). Снег (лед) переходит в жидкое состояние при температуре 0°, для этого потребуется следующее количество энергии:

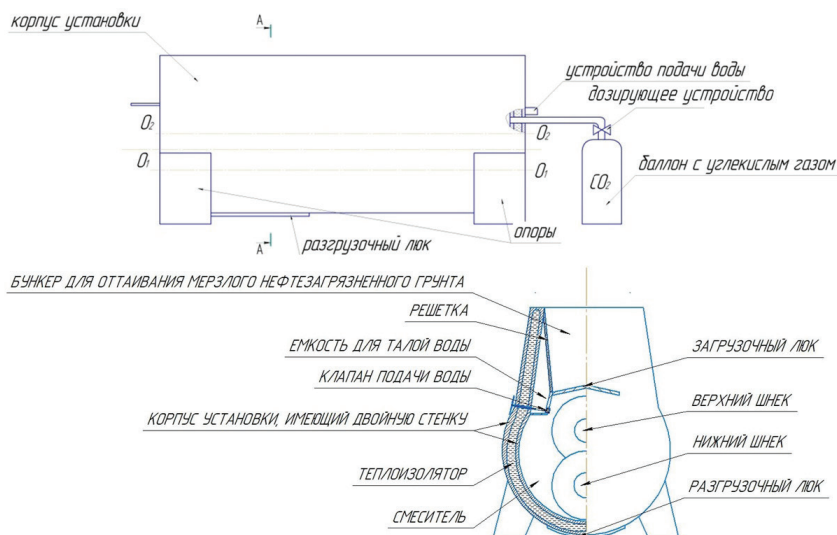


Рис. 2. Схема установки для работы при условии низких температур

$$Q_{mn} = c \times m \times (t_1 - t_2),$$

где c — удельная теплоемкость (для льда $c = 2110$ кДж/кг·°C); m — масса материала (кг); t_1 — температура плавления (для снега (льда) $t_1 = 0^\circ\text{C}$); t_2 — температура окружающей среды (принимается $t_2 = -25^\circ\text{C}$).

$$\begin{aligned} Q_{mn} &= 2110 \times 1 \times (0 + 25) = \\ &= 52\,750 \text{ Дж} = 52,75 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

После достижения 0°C необходимо расплавить снег (лед), для этого потребуется следующее количество энергии:

$$Q_{nl} = \lambda \times m,$$

где λ — удельная теплота плавления (для снега (льда) $\lambda = 340$ кДж/кг).

$$Q_{nl} = 340 \times 1 = 340 \text{ кДж}.$$

В итоге, для оттаивания 1 кг снега (льда) необходимо следующее количество энергии:

$$\sum Q_H = Q_{mn} + Q_{nl} = 84,4 + 340 = 424,4 \text{ кДж}.$$

Сопоставляя результаты расчетов, можно сказать, что энергии, выделяющейся в результате процесса капсулирования, достаточно для оттаивания снега и нефтезагрязненного грунта, находящегося в подготовительном бункере.

Однако при размораживании нефтезагрязненного грунта, смешанного со льдом и снегом, возникает следующая проблема: в результате размораживания образуется количество воды, которое невозможно определить. Образовавшаяся вода на следующем этапе будет препятствовать гомогенизации смеси, так как она начнет реагировать с добавляемой известью. В результате эффективность процесса капсулирования снизится, что, в свою очередь, скажется на таких моментах, как количество образовавшейся теплоты и качество полученного капсулированного материала. Для решения данной проблемы была рассмотрена возможность изменения технологии и конструкции установки.

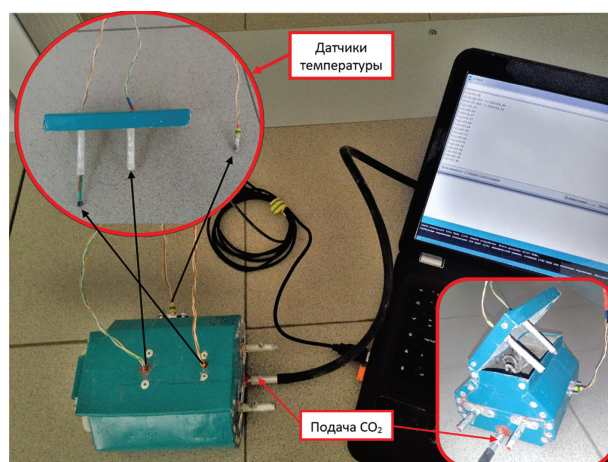


Рис. 3. Макет установки

Для сбора образовавшейся при оттаивании воды предлагается добавить в имеющуюся конструкцию емкости для сбора этой воды (рис. 2).

Емкости располагаются по бокам установки ниже уровня загрузочного люка, что позволяет талой воде самотеком стекать в емкости. Между бункером и емкостью располагаются решетки, удерживающие нефтезагрязненный грунт, но пропускающие воду. Скопившуюся воду при необходимости можно добавить в смеситель (для соблюдения пропорций) путем открывания клапанов. В емкости смонтированы поплавочные уровнемеры, что позволяет регулировать объем воды, добавленной в смеситель.

В связи с наличием в нефтезагрязненном грунте воды, образовавшейся в процессе оттаивания, предлагается изменить последовательности смешивания компонентов, а именно:

- на первом этапе растаявший нефтезагрязненный грунт, содержащий в своем составе воду, перемешивается до однородного состояния в виде пасты, при необходимости добавляется вода (для сохранения пропорций компонентов);
- на втором этапе в рабочую зону при постоянном перемешивании подается оксид кальция.

После завершения процесса реакции гашения оксида кальция, так же как и в предыдущем случае,



Рис. 4. Технология реагентного капсулирования (измененная)

в рабочую зону подается разово или отдельными порциями углекислый газ.

Результаты экспериментов. С целью проверки устойчивости процесса по измененной технологии был проведен эксперимент. Для проведения эксперимента использовалась установка-смеситель (рис. 3) [16].

Установка позволяет не только непрерывно перемешивать компоненты, но и проводить замеры температуры смеси. Измерение температуры дает возможность сравнить измененную технологию с традиционной с точки зрения образования тепловой энергии, необходимой для оттаивания следующей порции.

Процесс образования капсулированного материала по измененной технологии, а также результаты эксперимента на каждом этапе приведены на рис. 4.

Обсуждение экспериментов. Тепловой энергии, выделяющейся в результате химической реакции (1) и (2), достаточно для оттаивания как нефтезагрязненного грунта, так и для оттаивания снега. Образовавшейся в результате оттаивания снега воды достаточно для проведения процесса реагентного капсулирования. В результате подвоз и дальнейшая подготовка воды не потребуются.

Проведенный эксперимент показал, что процесс капсулирования по измененной технологии реализуется устойчиво с поддержанием необходимой средней температуры в смесителе.

Изменение технологии также решает проблему обволакивания извести нефтепродуктами. Такое явление наблюдалось при смешивании нефтезагрязненного грунта с известью, что при дальнейшем добавлении воды препятствовало их взаимодействию.

Выводы.

1. С целью расширения возможностей применения метода реагентного капсулирования для оперативного преодоления последствий загрязнения территории нефтепродуктами в зимних условиях предложено использовать энергию химических реакций для получения воды, требуемой для процесса, из снега (льда).

2. Обеспечение процесса таяния снега требует внесения изменений в традиционную технологию реагентного капсулирования и новых конструкторских решений установок.

3. В работе теоретически показана и экспериментально подтверждена возможность подогрева воды и нефтезагрязненного грунта для поддержания процесса капсулирования за счет использования энергии химических реакций процесса в зимних условиях.

Заключение. Изменение технологии реагентного капсулирования и, в результате, конструкции установки решает ряд проблем при проведении

обезвреживания нефтезагрязненного грунта в зимних условиях. Пригодность данного метода для оперативной ликвидации аварийного разлива нефтепродуктов обуславливается простотой проведения и мобильностью установки. Благодаря внесенным изменениям исчезает необходимость в доставке и подготовке воды.

В качестве основного источника воды выступает снег, который вместе с нефтезагрязненным грунтом оттаивает в подготовительном бункере благодаря выделяющейся тепловой энергии химической реакции.

Полученные в результате эксперимента результаты показали, что изменение технологии позволяет контролировать процесс капсулирования и делать его стабильным и эффективным.

Библиографический список

1. Manzetti S. Remediation Technologies for Oil-Drilling Activities in the Arctic: Oil-Spill Containment and Remediation in Open Water // *Environmental Technology Reviews*. 2014. Vol. 3, Issue 1. P. 49–60. DOI: 10.1080/21622515.2014.966156.
2. Штриплинг Л. О., Токарев В. В., Гержберг Ю. М. [и др.]. Переработка и утилизация нефтешламов и нефтезагрязненных материалов, образующихся в местах добычи, транспортировки и переработки углеводородного сырья: моногр. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2013. 176 с. ISBN 978-5-7692-1301-4.
3. Пат. 2330734 Российская Федерация, МПК В 09 С 1/00, С 02 F 11/00. Установка для переработки нефтезагрязненных почв, грунтов и нефтешламов / Амирова Л. М., Кулгашев А. Б., Новширванов Л. Г. [и др.]. № 2007102110/15; заявл. 19.01.2007; опубл. 10.08.2008, Бюл. № 22.
4. Пат. 2414312 Российская Федерация, МПК В 09 С 1/00. Устройство для очистки нефтезагрязненного грунта от нефти и нефтепродуктов / Протопопов И. М. № 2008123060/07; заявл. 09.06.2008; опубл. 20.03.2011, Бюл. № 8.
5. Пат. 2381995 Российская Федерация, МПК С 02 F 1/40, В 09 С 1/02. Способ очистки грунтов и почв от нефти и нефтепродуктов и установка для его осуществления / Ефимченко С. И., Агеев А. В., Пыльнов А. С. № 2008133690/15; заявл. 18.08.2008; опубл. 20.02.2010, Бюл. № 5.
6. Пат. 2440200 Российская Федерация, МПК В 09 С 1/02. Способ очистки загрязненного нефтью и нефтепродуктами грунта / Кузнецов О. Ю., Кручинина Н. Е., Тихонова И. О. [и др.]. № 2010123685/13; заявл. 10.06.2010; опубл. 20.01.2012, Бюл. № 2.
7. Гасанов Р. К., Абдуллаев Ф. З., Гасанов К. С. [и др.]. К разработке технологии очистки нефтезагрязненной почвы // *Фундаментальные и прикладные исследования в области химии и экологии-2018: материалы Междунар. науч.-практ. конф.*, 24–26 сент. 2018 г. Курск: Изд-во ЮЗГУ, 2018. С. 144–146. ISBN 978-5-907049-62-8.
8. Белик Е. С., Рудакова Л. В., Глушанкова И. С. [и др.]. Исследование процессов биоремедиации и детоксикации буровых шламов, нефтезагрязненных почвогрунтов с использованием бактериального препарата «Рекойл» // *Нефтяное хозяйство*. 2017. № 2. С. 108–111.
9. Башкин В. Н., Лужков В. А., Трубицина О. П. Разработка биосорбента для ликвидации последствий углеводородных загрязнений на объектах нефтегазового комплекса // *Проблемы анализа риска*. 2021. Т. 18, № 1. С. 40–51. DOI: 10.32686/1812-5220-2021-18-1-40-51.
10. Нифонтов Ю. А., Тимофеев П. А. Установка для сжигания нефтесодержащих отходов арктических регионов // *Технико-технологические проблемы сервиса*. 2019. № 1 (47). С. 28–32.
11. Александров А. Р., Ерофеевская Л. А. Применение биоминеральной композиции для очистки загрязненных нефтью мерзлотных почв // *Геология и минерально-сырьевые*

ресурсы Северо-Востока России: материалы VII Всерос. науч.-практ. конф., 5–7 апр., 2017 г. Якутск, 2017. С. 281–285. ISBN 978-5-7513-2356-1.

12. Shtripling L. O., Kholkin E. G., Larionov K. S. The technology refinement of soil decontamination contaminated with petroleum products by the reagent capsulation method // *Procedia Engineering*. 2016. Vol. 152. P. 13–17. DOI: 10.1016/j.proeng.2016.07.609.

13. Пашаян А. А., Аминов Д. О., Плотников А. С. [и др.]. Новая технология рекультивации нефтезагрязненных почв методом реагентного капсулирования // *Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море*. 2019. № 7. С. 59–63. DOI: 10.30713/0130-3872-2019-7-59-63.

14. Аминов Д. О., Клавсуть А. Г. Способ реагентного капсулирования нефти в почвах с последующей их рекультивацией // *Современные тенденции молодежной науки: сб. науч. тр.* Брянск: Изд-во БГИТА, 2020. С. 100–102. ISBN 978-5-98573-272-6.

15. Пашаян А. А., Аминов Д. О. Снижение токсичности нефтешламов методом реагентного капсулирования // *Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе*. 2020. № 3 (294). С. 46–50. DOI: 10.33285/2411-7013-2020-3(294)-46-50.

16. Штриплинг Л. О., Холкин Е. Г., Меркулов В. В. Повышение эффективности установки по обезвреживанию нефтезагрязненной почвы в условиях низких температур // *Омский научный вестник*. 2020. № 4 (172). С. 5–8. DOI: 10.25206/1813-8225-2020-172-5-8.

МЕРКУЛОВ Василий Васильевич, старший преподаватель кафедры «Промышленная экология и безопасность».

SPIN-код: 5478-3524

AuthorID (РИНЦ): 834906

ORCID: 0000-0001-9062-1297

ResearcherID: O-7758-2016

Адрес для переписки: mvv055@mail.ru

КАЛИНИН Юрий Владимирович, кандидат технических наук, доцент кафедры «Промышленная экология и безопасность».

SPIN-код: 7828-3231

ORCID: 0000-0002-7773-0058

AuthorID (РИНЦ): 206450

Адрес для переписки: ukalinin.conference@gmail.com

ШТРИПЛИНГ Лев Оттович, доктор технических наук, профессор (Россия), заведующий кафедрой «Промышленная экология и безопасность».

SPIN-код: 9285-8565

AuthorID (РИНЦ): 157285

ORCID: 0000-0002-2622-9108

AuthorID (SCOPUS): 56504001800

ResearcherID: T-8953-2018

Адрес для переписки: losht59@mail.ru

Для цитирования

Меркулов В. В., Калинин Ю. В., Штриплинг Л. О. Изменение технологии и оборудования для упрощения реализации обезвреживания нефтезагрязненного грунта методом реагентного капсулирования в зимних условиях // *Омский научный вестник*. 2021. № 3 (177). С. 54–58. DOI: 10.25206/1813-8225-2021-177-54-58.

Статья поступила в редакцию 08.04.2021 г.

© В. В. Меркулов, Ю. В. Калинин, Л. О. Штриплинг