

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
«ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»

О. В. Шестопапов, Г. Ю. Бахарєва, О. О. Мамєдова, Н. Є. Твердохлєбова, Д. І. Єршов,
Л. О. Міхєєнко, Ю. О. Соболю, Н. С. Євтушенко, Л. А. Васьковець, М. А. Чиркіна

ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА ВІД ЗАБРУДНЕННЯ
НАФТОПРОДУКТАМИ

Навчальний посібник
для студентів спеціальності
«Екологія та охорона навколишнього середовища»

ЗАТВЕРДЖЕНО
редакційно-видавничою
Радою університету,
протокол № 1
від 20.03.2015

Харків
НТУ «ХПІ»
2015

УДК 502.17 (0,75.8)

ББК 20.1 я 73

О 92

Рецензенти:

В. О. Юрченко, д-р техн. наук, професор, завідувач кафедри безпеки життєдіяльності та інженерної екології ХНУБА

О. І. Позднякова, канд. хім. наук, доцент, доцент кафедри екології ХНАДУ

Шестопалов О. В.

О 92 Охорона навколишнього середовища від забруднення нафтопродуктами: навч. посіб. / Шестопалов О. В., Бахарєва Г. Ю., Мамєдова О. О. та ін.– Х. : НТУ «ХП», 2015. – 116 с.

ISBN 978-966-97466-4-1

У навчальному посібнику розглядаються сучасні проблеми забруднення навколишнього середовища нафтопродуктами. Проаналізовано існуючі методи попередження забруднення навколишнього середовища нафтопродуктами, а також шляхи його відновлення після забруднення. Наведено рекомендації щодо вибору та розрахунку устаткування для очищення викидів та утилізації відходів, які містять нафтопродукти.

Навчальний посібник призначений для студентів, що навчаються за спеціальністю «Екологія та охорона навколишнього середовища» та може бути корисним для студентів інших споріднених спеціальностей вищих навчальних закладів, аспірантам, інженерам, спеціалістам, які працюють у галузі охорони довкілля.

Табл. 11. Іл. 21 Бібліогр. 12

УДК 502.17 (0,75.8)

ББК 20.1 я 73

О 92

ISBN 978-966-97466-4-1

© О. В. Шестопалов, Г. Ю. Бахарєва, 2015 р.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	5
Розділ 1. Аналіз забруднення навколишнього середовища нафтопродуктами	6
1.1 Характеристика нафти як забруднювача довкілля	6
1.2. Характеристика забруднення довкілля нафтою і нафтопродуктами	10
1.2.1. Забруднення водних об'єктів нафтопродуктами	10
1.2.2. Забруднення геологічного середовища нафтопродуктами	12
1.2.3. Характеристика забруднення атмосфери нафтопродуктами	15
1.3. Вплив забруднення нафтою та нафтопродуктами на живі організми	16
1.3.1 Вплив нафтопродуктів на водні екосистеми	16
1.3.2 Вплив нафти на тварин і рослини.....	18
1.3.3 Вплив нафтопродуктів на здоров'я людини.....	20
1.4 Аналіз нормативно-правової бази та нормування забруднення нафтопродуктами.....	22
Розділ 2. Джерела забруднення нафтопродуктами.....	26
2.1. Аналіз технологічного циклу нафтопродуктів	26
2.2 Забруднення довкілля при видобуванні нафти.....	27
2.3 Забруднення довкілля при переробці нафтопродуктів	31
2.4 Забруднення довкілля при транспортуванні нафтопродуктів.....	35
2.5. Забруднення довкілля при зберіганні нафтопродуктів.....	37
2.6 Забруднення довкілля при використанні нафтопродуктів	40
Розділ 3. Методи попередження забруднення навколишнього середовища нафтопродуктами.....	44
3.1.Основні напрями переробки і утилізації нафтошламів та нафтових відходів	44
3.1.1 Основні напрями переробки і утилізації нафтошламів.....	44
3.1.2. Термічні методи утилізації нафтошламів.....	45
3.1.3. Фізичні методи утилізації нафтошламів	50
3.1.4. Хімічні методи утилізації нафтошламів.....	52
3.1.5. Фізико-хімічні методи утилізації нафтошламів	54
3.1.6. Використання нафтошламів	55
3.2.2. Термокаталітичний спосіб очищення газоповітряних викидів від нафтопродуктів	58
3.2.3 Термічний спосіб очищення газоповітряних викидів від нафтопродуктів.....	63
3.2.4 Абсорбційне очищення газоповітряних викидів, від нафтопродуктів.....	65

3.2.5	Адсорбційний спосіб очищення газоповітряних викидів від нафтопродуктів	66
3.2.6	Конденсаційне очищення газоповітряних викидів від нафтопродуктів	68
3.3	Сучасні технології очищення стічних вод від нафтопродуктів	69
3.3.1.	Аналіз методів очищення стічних вод від нафтопродуктів.....	69
3.3.2	Споруди механічної очистки стічних вод від нафтопродуктів	69
3.3.3	Фізико-хімічні методи очищення стічних вод від нафтопродуктів.....	74
3.3.4.	Хімічне очищення стічних вод від нафтопродуктів.....	77
3.3.5.	Екстракційне очищення розчинених нафтопродуктів та їх похідних	77
3.3.6.	Очищення стічних нафтовмісних вод перегонкою та ректифікацією.....	80
3.3.7	Мембранні методи очищення нафтовміщуючих стічних вод	82
3.4	Сучасні технології очищення ґрунтів від нафтопродуктів.....	83
3.5	Перспективи використання біологічних методів очищення нафтових забруднень	86
Розділ 4. методичні рекомендації до проектування апаратів захисту біосфери від нафтопродуктів		92
4.1	Розрахунок термokatалітичних реакторів для очищення викидів від нафтопродуктів	92
4.1.1	Теоретичні засади процесу та методика розрахунку	92
Порозність шару		96
4.1.2	Приклад розрахунку реактору.....	99
4.2	Напрямки утилізації та регенерації індустріальних масел	102
4.2.1	Теоретичні засади процесу та методика розрахунку устаткування регенерації.....	102
4.2.2	Приклад розрахунку технології регенерації масел	106
Список використаної літератури.....		113
Список рекомендованої літератури		114

ВСТУП

Забруднення навколишнього середовища нафтою й нафтопродуктами є одним з найбільш масштабних і небезпечних видів впливу людини на навколишнє середовище. Промисловість, транспорт, оборонний комплекс – практично всі ланки економічної інфраструктури зіштовхуються із проблемою забруднення навколишнього середовища нафтопродуктами в процесі виробництва і в аварійних ситуаціях.

Прийнятий повсюдно підхід до ліквідації забруднень нафтопродуктами, по суті, є лише передислокацією проблем з одного місця на інше. Оскільки застосовувані сьогодні засоби хоч і дозволяють ліквідувати забруднення, але вимагають утилізації або поховання відходів, забруднених нафтопродуктами, створюючи в такий спосіб екологічні проблеми на іншій території, не вирішуючи їх у корені.

Сучасні масштаби розвитку економіки і, пов'язаний із цим ріст забруднення навколишнього середовища, ставлять під погрозу екологічну рівновагу і здоров'я націй. Це вимагає пошуку нових засобів боротьби із забрудненням навколишнього середовища, що дозволяють повністю ліквідувати забруднення, без необхідності вивозу, переробки, знешкодження або поховання відходів, а також відновлюють і стимулюють процеси самовідновлення природних екосистем.

Метою посібника є аналіз принципів і методів захисту навколишнього природного середовища від забруднення нафтою і нафтопродуктами.

Матеріал, що представляється у посібнику може бути використаний студентами під час вивчення окремих розділів курсу «Основи створення маловідходних технологій», який викладаються під час підготовки за напрямком 6.040106 «Екологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване природокористування». Це надає можливості підвищити якість підготовки студентів до практичної діяльності у галузі проектування очисного обладнання.

РОЗДІЛ 1. АНАЛІЗ ЗАБРУДНЕННЯ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА НАФТОПРОДУКТАМИ

1.1 Характеристика нафти як забруднювача довкілля

Нафта – рідка складна суміш вуглеводнів (в основному і органічних кисневих, азотистих і сірчистих з'єднань темно-коричневого кольору (рідше світлого), щільністю 0,73-1,04 г/см³).

Сорти нафти густиною до 0,9 г/см³ називаються легкими, із більшою щільністю – важкими. Теплова продуктивність нафти 10000-11000 ккал/кг.

За вмістом основного вуглеводневого компонента нафти розділяються на три групи: метанові (парафінові), нафтенові й ароматичні. Крім того, існують змішані (метано-нафтенові та ін.) нафти.

Нафта має велике значення для народного господарства; вона використовується не тільки у вигляді палива, але і є найціннішою сировиною для одержання множини продуктів особливо хімічної промисловості.

Елементний склад і властивості нафти залежать від родовища і можуть коливатися у доволі широких межах. Численними хімічними аналізами встановлено, що нафта складається головним чином з вуглецю і водню – відповідно 79,5–87,5 і 11,0–14,5% від маси. Окрім них, у нафтах присутні ще три елементи – сірка, кисень і азот. Їх загальна кількість звичайно складає 0,5–8%. У дуже незначних концентраціях в нафтах зустрічаються метали – ванадій, нікель, залізо, алюміній, мідь, магній, барій, стронцій, марганець, хром, кобальт, молібден, калій, натрій, цинк, кальцій, срібло, галій та ін., а також бор, миш'як, йод. Загальний склад металів у нафті рідко перевищує 0,02–0,03% від її маси.

За фізичними властивостями нафта – рідина від світло-коричневого (майже безбарвна) до темно-бурого (майже чорного) кольору (хоча бувають екземпляри навіть смарагдово-зеленої нафти). Середня молекулярна маса 220-300 г/моль (іноді 450-470). Щільність нафти, як і інших вуглеводнів, сильно залежить від температури і тиску. Вона містить велике число різних органічних речовин і тому характеризується не температурою кипіння, а температурою поча-

тку кипіння рідких вуглеводнів (>28 °C, рідше ≥ 100 °C у разі важких нафт) і фракційним складом – виходом окремих фракцій, що переганяють спочатку при атмосферному тиску, а потім під вакуумом в певних температурних межах, як правило до 450-500 °C (википає ~ 80 % об'єму проби), рідше 560-580 °C (90-95 %). Температура кристалізації від -60 до $+30$ °C; залежить переважно від вмісту в нафті парафіну (чим його більше, тим температура кристалізації вище) і легких фракцій (чим їх більше, тим ця температура нижче). В'язкість змінюється в широких межах (від 1,98 до 265,90 мм²/с для різних нафт), визначається фракційним складом нафти і її температурою (чим вона вище і більше кількість легких фракцій, тим нижче в'язкість), а також вмістом смолисто-асфальтенових речовин (чим їх більше, тим в'язкість вище). Питома теплоємність 1,7-2,1 кДж/(кг·К); питома теплота згорання (нижча) 43,7-46,2 МДж/кг; діелектрична проникність 2,0-2,5; електрична провідність від $2 \cdot 10^{-10}$ до $0,3 \cdot 10^{-18}$ Ом⁻¹·см⁻¹.

Нафта розчинна в органічних розчинниках, в звичайних умовах не розчинна у воді, але може утворювати з нею стійкі емульсії. У технології для відділення від нафти води і розчиненої в ній солі проводять обезводнення і знесолення.

В складі нафти виділяють легкі фракції (начало кипіння 200°C), де переважають метанові вуглеводні (алкани). Вміст легких фракцій в нафті різних родовищ і навіть різних продуктивних горизонтів одного і того ж родовища сильно змінюються. Істотне значення у складі нафти мають циклоалкани і ароматичні вуглеводні (арени – C_nH_m).

Ароматичні вуглеводні – найбільш токсичні компоненти нафти. Вони є хронічними токсикантами. Зокрема, до дуже активних і швидкодіючих токсикантам відносяться низькокиплячі арени – бензол, ксилол, толуол і ін. Багато ароматичних вуглеводнів характеризуються яскраво вираженою мутагенністю і канцерогенністю. Найбільш небезпечна група поліароматичних вуглеводнів. Вміст одного з найбільш токсичних з'єднань – 3,4 бензпірену в нафті коливається від 250 до 8050 млрд⁻¹.

Ароматичні вуглеводні стійкі до фізичних, хімічних, біохімічних перетворень; за наявності зовнішнього джерела можуть знаходитися у воді невизначено довгий час, обумовлюючи фонове забруднення. При створенні умов, сприяючих окисленню ароматичних вуглеводнів у водному середовищі, процес окислення звичайно протікає до кінця: спочатку окислюється бічний ланцюг з

поступовим укороченням її і утворенням бензолу – бензолкарбонової кислоти, а потім того або іншого фенолу з подальшим його окисленням.

Одним із значних компонентів нафти є тверді метанові вуглеводні (парафіни), вміст яких може досягати 15-20%. Парафіни містяться практично у всіх нафтах. За вмістом парафінів виділяються три групи нафт: малопарафінові (парафіну – до 1,5%), парафінові (1,5-6,0%), високопарафінові (більше 6%).

До не вуглеводневих компонентів нафти відносяться смоли і асфальтени, що грають дуже важливу роль в хімічній активності нафти. Їх вміст коливається від 1-2 до 6-40%. З цими групами з'єднань пов'язана основна частина мікроелементів нафти. Найбільш високі концентрації V і Ni, а на окремих родовищах в нафті і вуглеводневих газах досить багато Hg і As.

Важливими з екологічних позицій компонентами нафти є присутні в ній з'єднання сірки (елементарна, сірководнева, сульфідна, меркаптанова). Нафту класифікують за вмістом сірки на три класи: малосірчиста (до 0,5 %), сірчиста (0,5-2 %) і високосірчиста (2 %).

Ще один неуглеводневий компонент сирової нафти – мінералізовані пластові води. Склад пластових вод, які витягуються разом з нафтою, концентрації в них солей і співвідношення іонів, а відповідно, і ступінь їх екологічної небезпеки різновидна. Основні групи вод – хлоридно-натрієві (переважаючі) і хлоридно-кальцієві. Все води нафтових родовищ високо мінералізовані. Виділяються розсоли (вище 100 г/л) і солоні води (10-50 г/л). Для нафтових вод характерний підвищений вміст галогенів (Cl, Br, J), а також бору, барію, стронцію, а у ряді випадків – двухвалентного заліза і сірководню.

Нафтопродукти відносяться до рідин, що не змішуються з водою. Особливості міграції нафтопродуктів у геологічному середовищі визначаються їх фізико-хімічними властивостями, до яких відносять щільність, в'язкість, розчинність, леткість.

Умови міграції легких і важких нафтопродуктів у геологічному середовищі мають принципові відмінності.

В'язкість нафтопродуктів впливає на швидкість їх міграції в геологічному середовищі. Чим нижче в'язкість, тим вище міграційні властивості нафтопродуктів. Нафтопродукти з високою в'язкістю можуть не досягати ґрунтових вод, залишаючись нерухомими в зоні аерації.

Сильно леткі нафтопродукти здатні мігрувати в підземному повітрі зони аерації, що розширює область забруднення.

Окремі складові нафтопродуктів характеризуються високою розчинністю. Чим вище розчинність нафтопродукту – тим вищі його концентрації в підземних водах, і, відповідно, вони забруднюють більшу площу водоносного горизонту.

Здатність нафтопродуктів до сорбції уповільнює процес міграції.

У водному середовищі нафтопродукти мігрують в різних формах: у вигляді поверхневої плівки, в емульгованій формі, розчиненій формі і сорбованої завислими речовинами. Кількісне співвідношення міграційних форм нафти у воді не залишається строго постійним в часі і визначається не стільки механізмом надходження, скільки складом і властивостями нафтових вуглеводнів, гідродинамічним режимом, рівнем і характером фонові забрудненості водного об'єкту.

Процеси перенесення, що беруть участь в міграції і розподілі нафтопродуктів, можна розділити на:

- фізико-хімічні (адсорбція);
- гідродинамічні (дифузія, адвекція, конвективні рухи);
- гравітаційні (седиментація).

Зазвичай у момент надходження у водний об'єкт основна маса нафтопродуктів зосереджена в плівці, внаслідок чого на поверхні води появляються яскраво- і темнозабарвлені плями.

Плівкові нафтопродукти – нафтопродукти, що знаходяться на поверхні водного об'єкту у вигляді тонкого, нерідко мономолекулярного шару (плівки), є найбільш стійкою формою міграції нафти. Завдяки великій стійкості нафтові плівки здатні пересуватися під дією вітрів і течій на відстані до десятків і сотень кілометрів від місць надходження. Таким чином, нафта, що поступила у водний об'єкт, може здійснювати складний шлях, забруднюючи все нові і нові частини водного об'єкту. Зникнення плівки відбувається унаслідок випаровування легких фракцій, осідання на дно важчих фракцій і бактерійного окислення.

З часом відбувається перерозподіл між основними формами міграції, направлений у бік підвищення частки розчинених, емульгованих, сорбованих нафтопродуктів, і відповідним зменшенням їх вмісту в плівці.

Розчинені нафтопродукти - нафтопродукти, що знаходяться у водній товщі в істинно розчиненому стані. У розчиненому стані у водному середовищі може знаходитися від 20 до 500 мг/дм нафтопродуктів, причому розчинність

легких фракцій нафти вище, ніж важких. Як правило, для розчинених нафтопродуктів характерний підвищений вміст низькомолекулярних ароматичних вуглеводнів (до 90 %), які володіють вищою розчинністю.

Емульговані нафтопродукти – нафтопродукти, що знаходяться у водній товщі у вигляді емульсії (розмір частинок більше 0,45 нм). Емульгування нафти і нафтопродуктів відбувається в результаті хвильового перемішування і проникнення вуглеводнів у водну масу і в донні відкладення.

Значні кількості нафтопродуктів, знаходячись в завислому стані, адсорбуються на частинках тонкодисперсних мінеральних і органічних завислих речовин і осідають спільно з ними на дно, накопичуючись в донних відкладеннях. У донні відкладення поступають і важкі фракції нафтопродуктів, що залишаються у водному середовищі при утилізації вуглеводнів бактеріями і при випаровуванні легких фракцій. Кількість нафтопродуктів, що осіли на дно, може досягати до 40 % від загальної кількості.

Нафтопродукти, що осіли на дно, поступають в харчовий ланцюг біоти, вступають у фізико-хімічну взаємодію з компонентами донних відкладень, надаючи різну (головним чином негативну) дію на бентосні організми і на стан інгредієнтів донних відкладень.

Таким чином, через деякий час після надходження у водний об'єкт в емульсованому і сорбованому завислими речовинами станах у водній масі знаходиться в середньому від 50 до 90 % нафтопродуктів, в розчиненому - від 10 до 90 %, частка плівкових нафтопродуктів не перевищує 1 %.

Порівняння молекулярно-масового розподілу вуглеводнів у водному шарі водорозчинної фракції нафти і плівці показує, що перехідна в розчинений стан частина збагачується низькомолекулярними компонентами, ароматичними і нафтовими вуглеводнями, а максимум вуглеводнів в плівці направлений у бік високомолекулярних структур.

1.2. Характеристика забруднення довкілля нафтою і нафтопродуктами

1.2.1. Забруднення водних об'єктів нафтопродуктами

Нафта і нафтопродукти є найбільш поширеними забруднюючими речовинами у Світовому океані. За даними міжнародної організації ІМСО, загальна кількість нафти і нафтопродуктів, що потрапляють щорічно у води Світового океану досягає 10 млн. т. Найбільші втрати нафти пов'язані із переміщенням її

із місць видобування. Аварійні ситуації, злив танкерами за борт промивочних та баластових вод, - все це обумовлює постійну наявність полів забруднення на трасах морських шляхів. Великі маси нафти поступають з моря по рікам, із побутовими і дощовими стоками. Об'єм забруднення із цього джерела складає 2,0 млн. тонн/рік. Із стоками промисловості – щороку 0,5 млн. тонн нафти. Попадаючи до морського середовища нафта спочатку розтікається у вигляді плівки, утворюючи шари різної потужності. По кольору плівки можна визначити її товщину (табл. 1.1):

Таблиця 1.1 – Визначення кількості нафти за кольором та товщиною

Зовнішній вигляд	Товща, мкм	Кількість нафти, л/км ²
Ледве помітна	0,038	44
Срібний відблиск	0,76	88
Сліди забарвлення	0,152	176
Яскраво забарвлені розводи	0,303	352
Блідо зафарбовані	1,016	1170
Темно зафарбовані	2,032	2310

Нафтова плівка змінює склад спектру та інтенсивність проникнення в воду світла. Пропускання світла тонкими плівками сирої нафти складає від 11-10% (280 нм) до 60-70% (400 нм). Плівка товщиною 30-40 мкм повністю поглинає інфрачервоне випромінювання. Змішуючись із водою, нафта створює емульсію двох типів : пряму «нафту у воді» і зворотною – «вода у нафті». Прямі емульсії, складені з крапельок нафти діаметром до 0,5 мкм менш стійкі і характерні для нафт, що містять поверхнево активні речовини. При вилученні летючих фракцій, нафта утворює в'язкі обернені емульсії, які можуть зберігатися на поверхні, переноситися течією, викидатися на берег і осідати на дно.

Значні кількості нафтопродуктів поступають в поверхневі водні об'єкти (річки і водосховища) з недостатньо очищеними промисловими стічними водами, а також з розосередженим стоком. За даними Міністерства екології та природних ресурсів України разом із стічними водами до поверхневих водних об'єктів у 2012 році було скинуто 405,2 т нафтопродуктів.

Здібності водних об'єктів до самоочищення часто недостатньо для приведення якості природних вод в стан, що задовольняє нормативам, тому виникає

необхідність розробки методів зниження вмісту нафтопродуктів безпосередньо у водних об'єктах.

Джерела надходження вуглеводнів у водні об'єкти можна розділити на:

1) антропогенні (надходження в результаті господарської діяльності):

- первинні (надходження з недостатньо очищеними стічними водами, з дифузним стоком, в результаті аварій);
- вторинні (надходження з атмосферними опадами, "вихід" з донних відкладень);

2) природні (природний вміст вуглеводнів у воді).

Значні кількості нафтопродуктів поступають в поверхневі водні об'єкти із стічними водами підприємств нафтовидобувної, нафтопереробної, хімічної, металургійної і інших галузей промисловості. Особливістю промислових скидів є їх локальний характер, що приводить іноді до створення високих концентрацій нафти і нафтопродуктів на обмеженій ділянці акваторії.

Також до джерел забруднення відносяться системи опалювання, що працюють на нафти, операції обслуговування автомобілів (миття, стоянки, автозаправні станції, станції техобслуговування), несанкціоновані звалища відходів, забруднених нафтопродуктами (опала, піску, шламів, дрантя), гаражі, сховища нафтопродуктів.

Істотний внесок в надходження нафтопродуктів у водні об'єкти вносять дощові і талі води з територій населених пунктів.

Але крім організованого і розосередженого стоку, невід'ємною частиною на сьогодні є промислові і транспортні аварії.

Виникнення аварійних ситуацій і ситуацій надзвичайного характеру, пов'язаних із забрудненням навколишнього середовища, на потенційно небезпечних об'єктах можуть бути обумовлені як небезпечними природними явищами (геологічними, метеорологічними, гідрологічними), так і причинами, що носять техногенний характер (порушення технології і правил експлуатації об'єктів, помилки в проектуванні і будівництві і т.п.). Екологічні катастрофи можуть викликатися також комплексом інших чинників.

1.2.2. Забруднення геологічного середовища нафтопродуктами

Забруднення геологічного середовища нафтопродуктами є глобальною екологічною проблемою, і особливу небезпеку становить для підземних вод зони активного водообміну, які складають біля 30% у забезпеченні питного водо-

постачання. Нафтопродукти – широко розповсюджені забруднювачі, для яких гранично допустимі концентрації (ГДК) на 1-2 порядки нижче їх розчинності. У зв'язку з цим потрапляння нафтопродуктів у водоносні горизонти робить непридатними для споживання великі об'єми питної води. Забруднення підземних вод нафтопродуктами відмічається у ряді міст України, зокрема, Херсоні, Луганську, Кременчуці, Луцьку, Узині та ін. Поблизу 128 великих водозаборів (сумарні експлуатаційні запаси – 3,8 млн. м³/добу) розташовані об'єкти нафтопродуктозабезпечення, які є діючими або потенційними джерелами забруднення.

Основні форми надходження нафтопродуктів у геологічне середовище:

- у стані рідини в результаті експлуатаційних втрат чи аварійних розливів в процесі їх переробки, збереження, транспортування і споживання;
- у розчиненому та емульгованому стані, наприклад, зі стічними водами.

Находячи в геологічне середовище у розчиненому та емульгованому стані, нафтопродукти мігрують згідно законів фільтрації води.

Находячи в геологічне середовище у рідкому стані, нафтопродукти мігрують як рідина, що не змішується з водою. Якщо надходження нафтопродукту не перевищує утримуючу здатність ґрунту, він залишається в зоні аерації і подальша його міграція можлива шляхом розчинення в інфільтраційній воді. Якщо надходження нафтопродукту перевищує утримуючу здатність ґрунту, він досягає ґрунтового водоносного горизонту, формуючи на водній поверхні лінзу. Окремі вуглеводні здатні звітрюватись, формуючи газову оболонку над лінзою і надалі з інфільтрацією потрапляти в ґрунтові води, інші розчиняться в підземних водах і переноситись водним потоком. Процеси сорбції і деструкції уповільнюють швидкість міграції нафтопродуктів у геологічному середовищі, однак не можуть вважатись способом природного самоочищення підземних вод.

Виділені наступні типові гідрогеологічні схеми розміщення водозаборів за умовами забруднення нафтопродуктами:

1а. В ґрунтовому водоносному горизонті, складеному породами з високою проникністю (піски, галечники). Нафтопродукти за короткий час проходять зону аерації, досягають водоносного горизонту і формують лінзу на водній поверхні. Потужність і форма лінзи залежить від об'єму надходження нафтопродуктів і фільтраційних властивостей порід. Окремі вуглеводневі складові ро-

зчиняються в ґрунтових водах і з потоком переносяться до водозабору – швидкість міграції залежить від коефіцієнту фільтрації і пористості порід. Водоносний горизонт може експлуатуватись не тільки вертикальними, але й горизонтальними водозаборами, особливості конструкції останніх сприяють швидкому їх забрудненню.

1б. В ґрунтовому водоносному горизонті, що міститься в породах з відносно низькою проникністю (супіски, суглинки). Водоносні горизонти, складені такими породами, як правило, не використовують для централізованого водопостачання, але повсюди на Україні експлуатуються колодзями. Незважаючи на те, що швидкості руху нафтопродуктів у супісках, а тим більше, у суглинках значно нижчі, ніж у високопроникних породах, колодязь може розміщуватись близько від джерела забруднення, і в нього потрапляють нафтопродукти. У випадку, коли колодязь працює і стінками, і дном на поверхні води буде плавати шар нафтопродуктів. Якщо колодязь працює тільки дном, розташованим нижче лінзи нафтопродуктів, відбувається підтягування знизу забруднених розчиненими нафтопродуктами вод.

1в. В ґрунтовому водоносному горизонті, приуроченому до двошарової товщі порід (верхній шар складений супіщано-суглинистими відкладами, нижній – високопроникними породами). У верхньому шарі утворюється лінза нафтопродуктів, швидкість руху якої незначна. Відбувається процес розчинення окремих складових лінзи, і в результаті інтенсивного перетікання з верхнього шару в нижній розчинені нафтопродукти надходять у водоносний горизонт з високими фільтраційними властивостями, в якому зі значною швидкістю рухаються з потоком до водозабору.

2. В міжпластовому безнапірному водоносному горизонті. Для цієї схеми характерна наявність слабопроникного (глинистого) шару в зоні аерації.

3а. У напірному водоносному горизонті, перекритому витриманим слабопроникним шаром. Джерело забруднення формується в першому від поверхні землі водоносному горизонті. Забруднення продуктивного водоносного горизонту можливо тільки за рахунок перетікання забруднених розчиненими нафтопродуктами вод з водоносного горизонту, який залягає вище. Інтенсивність перетікання буде залежати від фільтраційних властивостей і потужності слабопроникного шару, а також різниці напорів продуктивного водоносного горизонту і того, що залягає вище.

Зб. У напірному водоносному горизонті, перекритому невитриманим слабопроникним шаром (при наявності гідрогеологічних “вікон”). Джерело забруднення формується у першому від поверхні землі водоносному горизонті. Через невитриманість слабопроникного шару відбувається інтенсивне перетікання розчинених нафтопродуктів крізь гідрогеологічні вікна у водоносний горизонт, що експлуатується. Висока провідність і тріщинуватість вміщуючих порід сприяють швидкій міграції нафтопродуктів до водозабору.

Забруднення ґрунтів нафтопродуктами тягне порушення повітряного режиму та водних властивостей ґрунтів. При закупорюванні капілярів ґрунтів нафтою порушується аерація і створюються анаеробні умови в ґрунтових процесах. Відзначається зміна і в живих мікроорганізмах що населяють ґрунт, знижується чисельність целюлозорозкладаючих мікроорганізмів і бактерій, які засвоюють сполуки азоту. Відбувається пригнічення окисно-відновних ферментативних процесів, що в кінцевому рахунку знижує біологічну активність і родючість ґрунтів. При забрудненні нафтою ґрунтового покриву може збільшуватися вміст органічного вуглецю і бітумінозних компонентів по всьому ґрунтовому профілю (нафта містить близько 85% вуглецю). Шкідливий вплив нафтопродуктів відзначається для багатьох видів ґрунтів, а процеси самоочищення протікають повільно.

1.2.3. Характеристика забруднення атмосфери нафтопродуктами

Щорічно за різними оцінками в атмосферу планети викидається 50 – 90 млн. т вуглеводнів. Значна частина цих викидів припадає на підприємства нафтопереробної та нафтогазовидобувної галузей промисловості. Питомі втрати вуглеводню за рахунок їх випаровування на нафтопереробних заводах (НПЗ) різних країн світу становлять 1,1 – 1,5 кг на 1 т. продукту.

Значне забруднення атмосферного повітря парами нафтопродуктів відбувається при заповненні та спорожненні резервуарів нафтосховищ при так званих «диханнях» резервуарів. З моменту видобутку до безпосереднього використання нафтопродукти піддаються більш ніж 20 перевалкам, при цьому 75% втрат відбувається від випарів і тільки 25% – від аварій і витоків. Основна маса «дихаючих» резервуарів зосереджена на нафтопромислах, нафтоперекачувальних станціях і в резервуарних парках нафтопереробних заводів. На частку резервуарних парків припадає приблизно 70% всіх втрат нафтопродуктів на НПЗ.

Забруднення атмосфери парами нафти і нафтопродуктів відбувається також при наливанні автомобільних і залізничних цистерн на естакадах і при заправці автомашин на АЗС. Питомі втрати нафтопродуктів під час наливу залізничних цистерн в кілька разів перевищує втрати з резервуарів. За розрахунковими даними автозаправні станції Росії викидають в атмосферу протягом року понад 140 тис. т. парів вуглеводнів, автозаправні станції Німеччині – 145 тис. т., Англії – 120 тис. т..

Втрати вуглеводнів при «великих подихах» викликані стисненням пароповітряної суміші (ПВС) в газовому просторі (ГП) резервуара вступникам до нього рідким нафтопродуктом. Коли тиск в ДП досягне деякого граничного значення, відбувається викид частини ПВС в атмосферу через спеціальний «дихальний» клапан.

Втрати від «великих подихів» визначаються низкою факторів: об'ємом, температурою і газонасиченості нафтопродукту що закачується в резервуар, концентрацією парів нафтопродукту в ПВС, тиском в ГП. Вміст парів в ДП підвищується в процесі заповнення резервуара, однак основна маса парів вуглеводнів накопичується в ДП в період зберігання нафтопродукту в резервуарі. Середньорічні втрати від «великих подихів» складають близько 0,14% від обсягу збереженої нафтопродукту.

1.3. Вплив забруднення нафтою та нафтопродуктами на живі організми

1.3.1 Вплив нафтопродуктів на водні екосистеми

Присутність нафтопродуктів у водному об'єкті приводить до пригнічення водної флори і фауни за рахунок загального погіршення якості води (зміни величини рН, кольоровості, появи специфічного присмаку і запаху). Ці зміни обумовлені наявністю у водному середовищі як нафтопродуктів, так і продуктів їх хімічного і біохімічного окислення, токсичність яких часто перевищує токсичність початкових нафтопродуктів.

Вуглеводні, що знаходяться у водному об'єкті, вступають в складні взаємодії з екосистемою: з одного боку, нафта впливає на біоту як токсикант, а з іншою – гідробіонти впливають на нафту, здійснюючи процес її трансформації.

Відомо, що екологічна небезпека нафтопродуктів залежить від процесу перерозподілу фракцій, що відбувається в часі, за рахунок випаровування, розчинення, хімічного і біохімічного окислення, емульгування, сорбування, темпе-

ратури і інших чинників. Основним результатом перерозподілу фракцій є зміна співвідношення між водорозчинною і нерозчинною складовими нафти у водному середовищі.

Водорозчинна фракція нафти містить переважно легкі аліфатичні і моноядерні ароматичні вуглеводні, співвідношення між якими дуже швидко (протягом перших годин) міняється у бік переважання останніх.

Ступінь токсичності і кумулятивний ефект нафти і нафтопродуктів знаходяться в прямій залежності від їх розчинності у воді. Оскільки найбільш розчинними є ароматичні вуглеводні, то і найбільш токсичними в ряду є ароматичні вуглеводні.

Додавання додаткових подвійних або потрійних зв'язків також сприяє підвищенню розчинності і, отже, токсичності вуглеводнів. Нафта і нафтопродукти надають певний токсичний ефект на фітопланктон.

Негативний вплив нафтопродуктів, особливо плівкових, в концентраціях 0,001 – 10 мг/дм³ позначається на розвитку вищої водної рослинності (макрофітів).

Токсична дія нафти і нафтопродуктів на зоопланктон наголошувалася при концентрації 0,001 мг/дм³. При концентрації нафтопродуктів, на рівні 0,1 мг/дм, зоопланктон гине.

Для водних організмів нафта і нафтопродукти є високотоксичними речовинами і відносяться до групи нервово-паралітичних отрут.

Вуглеводні нафти є в основному згубними для ранніх стадій розвитку гідробіонтів і не приводять до швидкого і масового вимирання дорослих організмів. Для ікри, памолоді риб і ракоподібних згубною виявляється концентрація нафти всього лише в 0,1 – 0,01 мг/дм, тоді як на дорослі організми така концентрація не дає токсичну дію.

Наркотичний ефект, що викликається у гідробіонтів нафтою і нафтопродуктами, пов'язаний з розчинною складовою, а необоротна токсична дія – з важкими фракціями, які викликають порушення газового і водного обмінів, процесів, фільтрації, ушкоджують зовнішні оболонки, проникають всередину організму, викликаючи пошкодження хромосом.

Небезпека нафтового забруднення для гідробіонтів посилюється сумісною присутністю у водному середовищі важких металів, пестицидів, температурним чинником, оскільки при різних поєднаннях нафти з цими ксенобіотиками спостерігається синергічний ефект.

Особливістю вуглеводнів нафти є їх здатність вільно переходити з травного тракту в кровотік і упроваджуватися в жирову тканину, що створює небезпеку транспорту вуглеводнів нафти в загальних трофічних зв'язках гідробіоценозів і проникнення цих речовин в організм людини.

Гранично допустима концентрація нафтопродуктів (у розчиненому і емульгованому стані) для води водних об'єктів господарсько-питного і культурно-побутового використання дорівнює $0,3 \text{ мг/дм}^3$, для рибогосподарських водних об'єктів – $0,05 \text{ мг/дм}^3$.

1.3.2 Вплив нафти на тварин і рослини

Нафта робить зовнішній вплив на птахів, їжу, забруднення яєць в кублах тощо. Зовнішнє забруднення нафтою руйнує оперення, спутує пір'я, викликає роздратування очей. Загибель є результатом дії холодної води, птахи тонуть. Птахи, які велику частину життя проводять на воді, найуразливіші до розливів нафти на поверхні водоймищ.

Птахи заковтують нафту, коли чистять дзьобом пір'я, п'ють, вживають забруднену їжу і дихають випаровуваннями. Заковтування нафти рідко викликає безпосередню загибель птахів, але веде до вимирання з голоду, хвороб, хижаків. Яйця птахів дуже чутливі до дії нафти. Невелика кількість деяких типів нафти може виявитися достатньою для загибелі в період інкубації.

Розлив нафти може здійснювати як швидкий, так і тривалий вплив на птахів. Випаровування від нафти, брак їжі і заходи щодо очищення можуть скоротити використання потерпілої ділянки. Загибель і скорочення відтворення, викликані розливами нафти, легше виявити на місцях або в колоніях, чим в масштабі регіону або цілого виду.

Морські ссавці, які в першу чергу виділяються наявністю хутра (морські видри, полярні ведмеді, тюлені, новонароджені морські котики) найчастіше гинуть від розливів нафти. Забруднене нафтою хутро починає сплутуватися і втрачає здатність утримувати тепло і воду. Дорослі тюлені і китоподібні (кити, морські свині і дельфіни) виділяються наявністю жирового шару, на який впливає нафта, підсилюючи витрату тепла. Крім того, нафта може викликати роздратування шкіри, очей і перешкоджати нормальній здібності до плавання.

Велика кількість нафти, що потрапила в організм, здатна привести до загибелі полярного ведмеда. Проте тюлені і китоподібні витриваліші і швидко переварюють нафту. Нафта, що потрапила в організм, може викликати шлунково-кишкові кровотечі, ниркову недостатність, інтоксикацію печінки, порушен-

ня кров'яного тиску. Пари від випаровувань нафти ведуть до проблем органів дихання у ссавців, які знаходяться біля або в безпосередній близькості з великими розливами нафти.

Морські видри і тюлені особливо уразливі до розливів нафти із-за щільності розміщення, постійного перебування у воді і впливу на теплоізоляцію хутра.

Риби піддаються дії розливів нафти у воді при вживанні забрудненої їжі і води, а також при зіткненні з нафтою під час руху ікри. Загибель риби, виключаючи памолодь, відбувається звичайно при серйозних розливах нафти. Отже велика кількість дорослої риби у великих водоймищах від нафти не загине. Проте сира нафта і нафтопродукти відрізняються різноманітністю токсичної дії на різні види риб. Концентрація 0,5 мільйонної частки або менше нафти у воді здатна привести до загибелі форелі. Майже летальний ефект нафта надає на серці, змінює дихання, збільшує печінку, уповільнює зростання, руйнує плавники, приводить до різних біологічних і клітинних змін, впливає на поведінку.

Нафта і нафтопродукти діють на водну фауну в декількох напрямках:

- поверхнева плівка нафти затримує дифузію газів з атмосфери у воду і порушує газовий обмін водоймища, створюючи дефіцит кисню;
- маслянисті речовини, покриваючи поверхню зябер тонкою плівкою, порушують газообмін і приводять до асфіксії риб;
- водорозчинні з'єднання легко проникають в організм риб;
- при концентрації нафти 0,1 мг/л м'ясо риб набуває неусувного "нафтового" запаху і присмаку;
- донні відкладення нафти підривають кормову базу водоймищ і поглинають кисень з води.

Токсичність нафти і нафтопродуктів для риб коливається в широких межах. Гостре отруєння більшості видів риб настає при концентрації емульгованих нафтопродуктів 16 – 97 мг/л. Неочищена бакинська нафта викликає загибель осетрових при концентрації 100 - 200 мг/л, а при 50 мг/л спостерігається зниження їх зростання і розвитку. З костистих риб до нафти чутливіша памолодь жерева і судака, для яких токсичні концентрації її перевищують 60 мг/л. Стійкіші сом, сазан і вобла. Вони гинуть при концентраціях 200 мг/л. Средньо-летальні концентрації нафтових фракцій, в яких переважають толуол, бензол і

ксилол, складають для карасів 19,8 мг/л (експозиція 48 годин). Бензин і дизельне паливо токсичні для памолоді форелі в концентраціях 40 – 100 мг/л.

Личинки і памолодь риб найбільш чутливі до дії нафти, розливи якої можуть погубити ікру риб і личинки, що знаходяться на поверхні води, а памолодь – в дрібних водах.

Безхребетні є хорошими індикаторами забруднення від скидів через свою обмеженість в пересуванні. Вплив розливів нафти на безхребетні може тривати від тижня до 10 років. Це залежить від виду нафти; обставин, при яких відбувся розлив і його впливи на організми. Колонії безхребетних (зоопланктон) у великих об'ємах води повертаються до колишнього (до розливу) стану швидше, ніж ті, які знаходяться в невеликих об'ємах води. Це відбувається із-за великого розбавлення викидів у воді.

Рослини із-за своєї обмеженості в пересуванні також є хорошими об'єктами для спостереження за впливом, який надає на них забруднення навколишнього середовища. Опубліковані дані про вплив розливів нафти містять факти загибелі дерев, морської трави, більшості водоростей, сильного тривалого руйнування від солі живності боліт і прісноводих; збільшення або зменшення біомаси і активності до фотосинтезу колоній фітопланктону; зміна мікробіології колоній і збільшення числа мікробів. Вплив розливів нафти на основні місцеві види рослин може продовжуватися від декількох тижнів до 5 років залежно від типу нафти; обставин розливу і видів, які постраждали. Робота по механічному очищенню забруднених місць може збільшити відновний період на 25%-50%. Для повного відновлення лісу потрібно 10-15 років. Рослини в товщі води великого об'єму повертаються до первинного (до розливу нафти) стану швидше, ніж це відбувається з рослинами в менших водоймищах.

1.3.3 Вплив нафтопродуктів на здоров'я людини

Токсичність нафтопродуктів і газів, що виділяються з них, визначається, головним чином, поєднанням вуглеводнів, що входять в їх склад (ароматичні вуглеводні, феноли і т. д.). Важкі бензини є токсичнішими в порівнянні з легкими, а токсичність суміші вуглеводнів вища за токсичність її окремих компонентів. Значно зростає токсичність нафтопродуктів при переробці сірчистих нафт. Найбільш шкідливою для організму людини є комбінація вуглеводню і сірководню. В цьому випадку токсичність виявляється швидше, ніж при ізольованій їх дії.

Всі вуглеводні впливають на серцево-судинну систему і на показники крові (зниження вмісту гемоглобіну і еритроцитів), також можливо ураження печінки, порушення діяльності ендокринних залоз. Особливості дії пари нафти і її продуктів пов'язані з її складом. Нафта, бідна ароматичними вуглеводнями, по своїй дії наближається до бензинових фракцій. Велику дію надає рідка нафта на шкіру, викликаючи дерматити і екзему.

При попаданні пари автомобільного бензину через дихальні шляхи або в результаті всмоктування в кров з шлунково-кишкового тракту, відбувається часткове розчинення жирів і ліпідів організму. Бензин не тільки вражає центральну нервову систему, але й може викликати гострі і хронічні отруєння, іноді із смертельним результатом. Всі види бензину володіють вираженою дією на серцево-судинну систему. Роздратування рецепторів викликає збудження в корі головного мозку, яке залучає до процесу придушення органи зору і слуху. При гострому отруєнні бензином стан нагадує алкогольне сп'яніння. Воно настає при концентрації пари бензину в повітрі 0,005-0,01 мг/м³. При концентрації 0,5 мг/м³ смерть настає майже миттєво. В результаті частих повторних отруєнь бензином розвиваються нервові розлади, хоча при багатократних діях невеликих кількостей може виникнути звикання (зниження чутливості).

Загальна дія газу схожа з дією бензину, хоча подразнюючий вплив його парів на слизисті тканини значно сильніше. По токсичних концентраціях пари газу близькі до парів бензину, але вони впливають і на шкіру подібно до мазуту, мастилам, викликаючи дерматити і екзему.

Граничні вуглеводні хімічно найбільш інертні, але все таки є токсикантами. Із збільшенням числа атомів вуглецю сила наркотичної дії їх росте, зате власна дія ослабляється нікчемною розчинністю у воді і крові. Характерна нестійкість реакцій центральної нервової системи, що виникає під впливом пари вуглеводнів. Це виявляється не тільки при високих, але і при низьких (пирогових) концентраціях.

Органічні меркаптани R_SH – високотоксичні з'єднання. Вони утворюються при термічній дії на сірку, що міститься в нафті. Меркаптани виявляються в повітрі нафтогазопромислових і переробляючих заводів в менших концентраціях, ніж сірководень. Меркаптани володіють яскраво вираженим специфічним запахом, дякуючи чому вони можуть бути виявлені в повітрі навіть при концентрації 2·10⁻⁹ мг/м³, тому їх використовують для одоруння природного газу.

1.4 Аналіз нормативно-правової бази та нормування забруднення нафтопродуктами

Однією з важливих частин природоохоронного законодавства являється система екологічних стандартів. Під стандартизацією розуміють встановлення єдиної і обов'язкової для всіх об'єктів даного рівня системи норм і вимог. Стандарти можуть бути державними, галузевими і заводськими. Важливішими екологічними стандартами є нормативи якості навколишнього середовища.

Для визначення стану навколишнього середовища і впливу того або іншого забруднювача на живі організми і здоров'я людини визначена система соціоекологічних нормативів: гранично допустимі концентрації забруднюючих речовин (ГДК), гранично допустимі викиди (ГДВ) в атмосферу, граничнодопустимий скид (ГДС) шкідливих речовин у водойми; гранично допустиме екологічне навантаження (ГДЕН) на природні об'єкти та інші.

Гранично допустима концентрація (ГДК) – це максимальна концентрація речовини в навколишньому середовищі, при якій не спостерігається прямого або опосередкованого шкідливого впливу цієї речовини на організм людини. ГДК підрозділяють на максимально разові та середньодобові.

Максимально разові ГДК – (ГДК м.р.) застосовують для працюючих у забруднених приміщеннях, а середньодобові ГДК – (ГДК с.д.) для зон житлової забудови. Ця різниця пов'язана з тим, що на підприємствах до роботи допускають здорових людей, які пройшли медичний огляд та більш стійких до дії на організм шкідливих речовин. Таким чином, ГДК м.р. більші, ніж ГДК с.д.

Гранично допустимі викиди (ГДВ) – це кількість шкідливих речовин, яка не повинна перевищуватися під час викиду в повітря за одиницю часу, щоб концентрація забруднювачів повітря на межі санітарної зони не була вищою від ГДК.

З метою контролю за якістю газодимових викидів підприємств проводиться інвентаризація джерел забруднення атмосфери, а також екологічна паспортизація всіх об'єктів, які забруднюють довкілля. У таблиці 1.2 представлені вміст і характеристика нафти і нафтопродуктів в повітрі робочої зони.

Визначення рівня забруднення ґрунту потрібне для вирішення питання про небезпеку поширення забруднення у суміжні середовища та у напрямі впливу на людину, а також про доцільність проведення спеціальних робіт із санації ґрунту.

Таблиця 1.2 – Вміст нафти і нафтопродуктів в повітрі робочої зони.

Найменування речовини, № CAS	ПДК, мг/м ³	Характеристика речовини
Нафта сира [8002-05-9]	10	а, "+", 3 клас
Бензин (розчинник, паливний)	100	п, 4 клас
Гас (у перерахунку на С) [8008-20-6]	300	п, 4 клас
Уайт-спірит (у перерахунку на С) [8052-41-3]	300	п, 4 клас
Нефрас (в перерахунку на С) [С150 / 200]	100	п, 4 клас
Масла мінеральні нафтові [8042-47-5]	5	а, "+", 3 клас

Примітка: ГДК — гранично допустима концентрація в повітрі робочої зони (за ГН 2.2.5.686-98); п — пари; а — аерозоль; клас — клас небезпеки речовини згідно ГОСТ 12.1.007-76; "+" — Потрібен спеціальний захист шкіри та очей.

Небезпечним вважається рівень забруднення ґрунту, який перевищує межу потенціалу самоочищення. Інакше кажучи, ґрунти вважаються забрудненими, коли концентрація нафтопродуктів у них досягає такого значення, за якого починаються негативні екологічні зміни в навколишньому середовищі: порушується екологічна рівновага в ґрунтовій екосистемі, гине ґрунтова біота, падає продуктивність або настає загибель рослин, відбувається зміна морфології, водно-фізичних властивостей ґрунтів, знижується їх родючість, створюється небезпека забруднення підземних і поверхневих вод у результаті вимивання нафтопродуктів з ґрунту і їх розчинення у воді. Тому першочерговим завданням під час виконання аналізу рівня забрудненості ґрунтів є визначення допустимих або безпечних норм вмісту цього типу забруднення. Основною проблемою є власне те, що таких загальноприйнятних нормативів немає.

У Європі прийнято вважати верхнім безпечним рівнем вмісту нафтопродуктів в ґрунті 1–3 г/кг, початком серйозної екологічної шкоди – 20 г/кг і вище. У країнах ближнього зарубіжжя граничнодопустимі концентрації (ГДК) нафтопродуктів у ґрунті не розроблені, за винятком Татарстану (Росія). Для Татарстану ГДК нафтопродуктів у ґрунті становить 1,5 г/кг, що відповідає транслокаційному (фітоаккумуляційному) показнику шкідливості. Використовують також міграційний водний показник шкідливості (13,1 г/кг), міграційний повітряний (більше 5 г/кг) і загально-санітарний (більше 5 г/кг).

В Україні ГДК нафти і продуктів її переробки в ґрунті не визначена, є лише посилання на орієнтовно допустиму концентрацію (ОДК) 0,2 г/кг у "Ме-

тодиці визначення збитку, обумовленого забрудненням і засміченням земельних ресурсів у результаті порушення природоохоронного законодавства".

У РД 41-5804046-200-91 "Охорона навколишнього середовища при будівництві розвідувальних і експлуатаційних свердловин на нафту і газ" визначена ОДК для ґрунту – 4 г/кг, який широко використовується для аналізу забрудненості ґрунтів нафтопродуктами. Цей показник дещо завищений, й орієнтування на нього не може гарантувати отримання об'єктивних оцінок, особливо зважаючи на те, що кларк вмісту нафтових вуглеводнів у ґрунті в європейських країнах коливається у межах 0,01–0,5 г/кг, а у великих містах України досить звичні показники 1–3 г/кг. На територіях, прилеглих до підприємств переробки, видобування та зберігання нафтопродуктів, фон досягає 6 г/кг.

Ураховуючи фізико-географічні умови України (клімат, типи і склад ґрунту, рослинність та ін.), а також характер землекористування, які впливають на процеси самоочищення у разі забруднення нафтопродуктами, В.І. Соловійов пропонує прийняти такі ступені градації забруднення ґрунтів нафтою і нафтопродуктами (з урахуванням кларку):

- незабруднені – до 1,5 г/кг;
- слабозабруднені – від 1,5 до 5,0 г/кг;
- середньозабруднені – від 5,0 до 13,0 г/кг;
- сильнозабруднені – від 13,0 до 25,0 г/кг;
- дуже сильно забруднені – більше 25,0 г/кг.

Результати відповідного дослідження свідчать, що слабке забруднення може бути ліквідоване у процесі самоочищення ґрунту протягом наступних 2–3 років, середнє – протягом 4–5 років. Початком серйозного екологічного ушкодження є забруднення ґрунту нафтою в концентраціях, що перевищують 13 г/кг, оскільки за цих умов починається міграція нафтопродуктів у підземні води, істотно порушується екологічна рівновага у ґрунтовому біоценозі.

Контрольні запитання і завдання для самостійної роботи до розділу 1

1. Які процеси беруть участь в міграції і розповсюдженні нафтопродуктів у довкіллі?
2. Охарактеризуйте забруднення водних об'єктів нафтопродуктами
3. Проаналізуйте забруднення геологічного середовища нафтопродуктами
4. Які існують типові гідрогеологічні схеми розміщення водозаборів за умовами забруднення нафтопродуктами
5. Дослідіть джерела забруднення атмосфери парами нафти і нафтопродуктів.
6. Як впливають на екосистеми водорозчинні та газоподібні складові нафти?
7. Як впливають нафтопродукти на водну фауну?
8. Чим обумовлена токсичність нафти та нафтопродуктів для рослин, тварин та людини?
9. Проаналізуйте підходи до нормування забруднення нафтопродуктами.
10. Які нормативи та вимоги висуваються до нафтопродуктів в Україні?

РОЗДІЛ 2. ДЖЕРЕЛА ЗАБРУДНЕННЯ НАФТОПРОДУКТАМИ

2.1. Аналіз технологічного циклу нафтопродуктів

Нафтова галузь, відіграючи важливу роль у світовій економіці, є одним з найбільш інтенсивних джерел забруднення навколишнього середовища. Нафтове забруднення охоплює великі простори, так як видобуток, транспортування, зберігання та збут нафти і нафтопродуктів значно впливають на стан навколишнього середовища, приводячи до глибокої зміни всіх її компонентів.

У регіонах, де нафтова промисловість представлена комплексом підприємств від розвідки і видобутку до використання продуктів нафтопереробки і нафтохімії, можна оцінити екологічні наслідки кожного з технологічних етапів життєвого циклу нафти. Так, наприклад, загальні втрати нафти в навколишнє середовище досягають 2-3% від усього обсягу її видобутку при цьому близько 0,23% річного видобутку потрапляє в основний об'єкт нафтового забруднення – Світовий океан.

За даними американських вчених загальна маса нафтопродуктів, які щорічно потрапляють у моря та океани, оцінюється в 6,1 млн. т, із них 2,1 млн. т становлять утрати від транспортування нафти, 1,9 млн. т виносяться ріками, решта надходить із міськими і промисловими відходами прибережних районів та із природних джерел.

Кожен з етапів технологічного циклу нафти – розвідка, буріння, видобуток, переробка, транспорт – характеризується індивідуальними особливостями і різною інтенсивністю впливу на довкілля.

На рис. 2.1 представлені джерела забруднення навколишнього середовища на всіх етапах технологічного циклу нафти і нафтопродуктів.



Рис. 2.1. Джерела забруднення довкілля нафтопродуктами

2.2 Забруднення довкілля при видобуванні нафти

Небезпечний вплив на довкілля виявляється на всіх стадіях освоєння нафтових родовищ: буріння свердловин, налагодження та експлуатація родовищ, ліквідація свердловин і обладнання по закінченні експлуатації родовищ. На всіх цих стадіях відбувається вплив на надра, ґрунтово-рослинний покрив, атмосферне повітря, поверхневі та підземні води. У багатьох випадках виникає зміна ландшафтів і екосистем, спостерігається негативна дія на тварин та, нарешті, на здоров'я людини. Характер та інтенсивність впливу нафтової галузі на всі компоненти довкілля залежать від багатьох факторів і визначаються кількістю та токсичністю забруднюючих речовин, які надходять у природне середовище.

Нафта залягає в надрах Землі на великих глибинах; для її видобування доводиться бурити свердловини. Глибина сучасних свердловин досягає 6000 м. Сучасна техніка дозволяє бурити не тільки вертикальні і прямі свердловини, а й похідні і навіть криві. Це дає можливість видобувати нафту, розміщену під важливими будовами, а також під морським дном з берега.

Під час спорудження свердловин потенційними забруднювальними речовинами є: промивні рідини та тампонажні розчини; бурові стічні води і буровий шлам; пластові флюїди; продукти згорання палива в двигунах внутрішнього

згоряння та котельнях; паливно-мастильні матеріали та інші відходи спорудження свердловин.

Основні забруднюючі компоненти відходів буріння – нафта та нафтопродукти, забруднення якими може викликати серйозні наслідки. Встановлено, що нафта, яка потрапила в ґрунт, опускається вертикально під впливом сили тяжіння і одночасно розповсюджується вшир, проникаючи в пори між частинками ґрунту. Забруднення нафтою призводить до значних змін фізико-хімічних властивостей ґрунтів. Зокрема, внаслідок руйнування структур ґрунту і диспергування його частинок знижується водопроникність. У забруднених ґрунтах різко порушується рівновага між вуглецем та азотом через надходження вуглецю нафти, що погіршує азотний режим і порушує кореневе живлення рослин. Навіть відносно слабке забруднення ґрунту нафтою призводить до зниження кількості мікроорганізмів і утворення вуглекислого газу. Можливий канцерогенний ефект від нафтового забруднення, який має місце навіть при мінімальних концентраціях активних речовин.

Крім нафти, помітну частку в складі відходів буріння займають розчинні солі, в тому числі токсичні, котрі містять іони хлору, натрію, гідрокарбонат-іони, які до того ж мають високу міграційну здатність. Експертні оцінки НДІ технології буріння Держкомгеології України показують, що у відходах буріння є 10% нафти та нафтопродуктів, до 60 г/л забруднюючої органіки, значна кількість розчинних солей, показник рН відходів знаходиться в межах 6,0-10,0.

Рівень забруднення в кожному конкретному випадку різний і визначається в першу чергу технологією та геолого-технічними умовами буріння. Виявлено, що на 1 м буріння припадає 1–2 м³ відходів.

При буравленні свердловин відбувається техногенний вплив на блоки геологічного середовища у різних масштабах. У процесі пошуку родовищ зміни складу, властивостей, стану порід, підземних вод і інших компонентів геологічного середовища відзначаються в невеличких обсягах породних масивів. Їх оцінюють як явища, що заважають проводити технологічний цикл. Поки свердловина не досягає промислових горизонтів, ці зміни локалізовані у верхній зоні осадового чохла і не впливають на гідродинамічні умови покладів нафти і газу. Коли свердловина проникає в продуктивні горизонти і покрівлю, можуть спостерігатися такі явища, як фонтанування, викиди, потоки нафти, газу, води в лежачі вище проникні шари і вплив на денну поверхню. У залежності від шарових тисків і початих мір ці явища можуть досягати величезних розмірів. У ре-

зультаті знижується шаровий тиск, скорочуються запаси, тобто порушуються гідродинамічні умови покладу.

Одним із перших процесів, що виникають при буравленні шпар, є перетік підземних вод з одних горизонтів в інші. Причинами його є: відсутність яких-небудь ізоляційних мостів між різноманітними водоносними горизонтами або їхнє неправильне положення; порушення герметичності мостів, а також затрубних кілець, обсадних колон; аварійні ситуації. Перетікання високомінералізованих підземних вод може відбуватися по стовбурах свердловин довгі роки після їхньої консервації, викликаючи поступове забруднення прісних підземних вод. Рівчаки сприяють розвитку техногенного карсту, особливо в солях і соленосних відкладеннях.

Вилив і фонтанування свердловинних вод викликає забруднення ґрунтів, порід і ґрунтових вод. Якщо врахувати, що на стадії пошуків і розвідки на кожній площі буриться декілька свердловин, споруджуються комори для скидання технічної води, дегазації бурових розчинів і ін., то цілком очевидно забруднення зони аерації і підземної гідросфери за рахунок проникнення на глибину різноманітних розсолів, нафтопродуктів, нафти й ін.

Забруднення геосистем буровими розчинами відзначається протягом усього періоду буравлення, і воно достатньо істотно, оскільки розчини містять у великих кількостях різноманітні хімічні речовини. Можна виділити дев'ять основних видів забруднень техногенного впливу: механічне; динамічне; статичне; інфільтраційне; гідродинамічне; теплове; неорганічне хімічне; органічне хімічне; радіохімічне.

Перераховані впливи сприймаються різноманітними компонентами природного середовища, серед яких породи, міжпластові води, ґрунтові води, ґрунти, поверхневі води і ландшафти при буравленні шпар у найбільшій мірі схильні техногенному впливу. Саме їхня зміна призводить до помітного екологічного й економічного збитку.

Буріння свердловини містить у собі ряд технологічних етапів, серед яких: будівництво й експлуатація бурової, власне буравлення свердловин, визначення їхньої герметичності, скресання шару, очищення стовбурів свердловини, їхнє випробування, інтенсифікація притоку флюїдів, досвідна експлуатація, консервація або ліквідація свердловин.

Для однієї бурової технічні норми відводу земельної ділянки складають 0,016-0,035 км² (без під'їзних шляхів). У межах даній площі здійснюється механічний вплив, що виражається в порушенні ґрунтового прошарку, рослинності, у створенні ставків-відстійників, обвалуванні ділянки і т.п. Динамічний вплив пов'язаний із роботою різноманітних двигунів; інфільтраційний обумовлено головним чином створенням ставків-відстійників і збереженням у них бурових розчинів, промислових стоків, нафти та ін. У свою чергу, ці чинники викликають тепловий вплив і забруднення компонентів природного середовища.

Самий процес буравлення впливає тільки на породи і міжпластові води. Насамперед здійснюється механічний вплив, унаслідок якого в товщі порід утвориться вільний простір і виникає статичний вплив, що виявляється в розущільненні порід. При цьому спостерігається тепловий ефект, тобто буравлення свердловин порушує термічний режим. Робота різноманітних механізмів робить динамічний вплив. При використанні промивальних рідин частина їх проникає в товщу порід, забруднюючи породи і підземні води. У залежності від вмісту в бурових розчинах різноманітних речовин характер забруднення може бути органічним і неорганічним.

З метою визначення герметичності шпар у них під тиском закачуються радіоактивні ізотопи. У випадку відсутності герметичності ці ізотопи проникають у затрубний простір, у товщу порід і підземні води, викликаючи їхнє радіохімічне забруднення.

Етап відкриття пласту можна поділити на три частини. Перед перфорацією для точнішого визначення місця розташування об'єкту використовують метод радіоактивного репера, коли кулею вистрілюють у товщі порід. При цьому здійснюється динамічний та радіохімічний впливи. Перфорація проводиться різноманітними засобами, які реалізують динамічний або гідродинамічний вплив. Після перфорації виконується закачка в породи різноманітних пін – хімічний вплив.

Оскільки при буравленні й інших процесах у свердловинах присутні різноманітні сторони рідини, необхідне очищення їхніх стовбурів, що здійснюють шляхом фонтанування нафти і газу. У результаті цього забруднюється поверхня ділянки бурової. У залежності від складу рідин, що фонтанують, може відбуватися як неорганічне, так і органічне забруднення.

При випробуванні свердловин створюються великі депресії в шарах. У залежності від застосовуваного методу можуть виникати динамічні або гідродинамічні впливи на породи і підземні води. Для інтенсифікації притоку флюїдів у свердловини використовують різноманітні методи, застосування яких обумовлює відповідні впливи. Проте в будь-якому випадку вони спрямовані на те, щоб збільшити фільтраційно-ємкісну здатність порід, тобто викликати їхнє розущільнення. Підсумковий вплив має статичний характер.

При дослідній експлуатації відзначається деяке зниження шарових тисків, а отже, на породи виявляється статичний вплив. Відкачка нафти, а також побіжних вод пов'язана з їхнім подальшим збереженням на поверхні. Внаслідок їхньої поступової фільтрації виникає забруднення компонентів природного середовища.

До масштабних забруднень навколишнього середовища призводять аварії при видобуванні нафти. Однією з таких аварій, є вибух що стався 20 квітня 2010 року на нафтовій платформі Deepwater Horizon на родовищі Макондо в Мексиканській затоці. Через пошкодження труб свердловини на глибині 1500 метрів в Мексиканську затоку за 152 дні вилилося близько 5 мільйонів барелів нафти, нафтова пляма досягла площі 75 тисяч квадратних кілометрів. В результаті розливу нафти було забруднено 1770 кілометрів узбережжя, була введена заборона на рибну ловлю, для промислу були закриті більше третини всієї акваторії Мексиканської затоки

Але це не єдиний випадок в історії нафтовидобувної галузі. У 1991 р під час першої іракської війни іракці спустили в Перську затоку близько півтора мільйонів тонн нафти, а після аварії на мексиканській платформі Ixtoc I в 1979 р витік досягла майже 450 тис. т.

За останні десятиріччя в Україні було зафіксовано велика кількість аварійних викидів нафти, газу та води при бурінні, більше половини з них відбулося на території Дніпровсько-Донецької нафтогазоносною провінції.

2.3 Забруднення довкілля при переробці нафтопродуктів

Переробку сирової нафти роблять для одержання наступних первинних продуктів: гасу, бензину, мазуту, солярового і мастильних масел, вазеліну, парафіну, нафтового бітуму, гудрону, коксу. Шляхом переробки первинних про-

дуктів одержують вторинні нафтопродукти: крекінг-бензин, ефір, бензол, толуол та ін. (усього більше 250 видів).

Сиру нафту переробляють у такий спосіб. Спочатку її обезводжують, обезсолують і очищують від піску шляхом тривалого відстоювання в підігрітому стані. Воду відокремлюють термохімічним або електричним способом. При термохімічному способі в нагріту до 50-70°C нафтову емульсію водять деемульгатори. При електричному способі впливають на емульсію електричним полем високої напруги.

Очищення нафти – видалення з нафтопродуктів небажаних компонентів, що негативно впливають на експлуатаційні властивості палив і масел. Хімічне очищення проводиться шляхом дії різних реагентів на компоненти продуктів, що очищаються, що видаляються. Найбільш простим способом є очищення 90-92% сірчаною кислотою і олеумом, вживана для видалення неграничних і ароматичних вуглеводнів. Фізико-хімічне очищення проводиться за допомогою розчинників, що вибірково видаляють небажані компоненти з продукту, що очищається. Неполлярні розчинники (пропан і бутан) використовуються для видалення із залишків переробки нафти (гудронів), ароматичних вуглеводнів (процес деасфальтації). Полярні розчинники (фенол і ін.) застосовуються для видалення поліциклічних ароматичних вуглеців з короткими бічними ланцюгами, сірчистих і азотистих з'єднань з масляних дистилатів. При адсорбційному очищенні з нафтопродуктів віддаляються неграничні вуглеводні, смоли, кислоти і ін. Адсорбційне очищення здійснюють при контакті нагрітого повітря з адсорбентами або фільтрацією продукту через зерна адсорбенту. Каталітичне очищення – гідрогенізація в м'яких умовах, вживана для видалення сірчистих і азотистих з'єднань.

Наступний етап переробки нафти – перегонка. Вона може бути одноступінчатою або двохступінчатою. У першому випадку в результаті перегонки при атмосферному тиску одержують бензин, гас, дизельне паливо (світлі нафтопродукти) і залишок (мазут); у другому – мазут, отриманий у результаті первинної перегонки, знову переганяють, одержуючи мастила й залишок – гудрон. Цей другий етап перегонки називається вакуумною узгонкою мазуту, тому що процес здійснюється у вакуумі.

Процес згону мазуту на мастила і гудрон у принципі подібний з описаним процесом прямої перегонки нафти, але здійснюється у вакуумі.

Для одержання високоякісного бензину застосовують термічний спосіб – крекінг – процес, при якому гас і інші світлі нафтопродукти при нагріванні до 470-520°C розганяються на крекінг-бензин, гази і залишок.

Іншим способом переробки світлих нафтопродуктів є піроліз, здійснюваний при температурах 680-750°C. при піролізі з гасу і дизельного палива одержують бензол, толуол і інші ароматні вуглеводні.

Для глибокого розкладання нафтових залишків (мазуту, гудрону й ін.) і одержання коксу, газу і рідких нафтових продуктів, а також для збільшення виробітку корисних речовин шляхом переробки нафтових залишків здійснюють деструктивну гідрогенізацію, при якій із важких нафтових залишків одержують бензин.

Переробка нафти на будь-якому нафтопереробному заводі пов'язана з споживанням цілого ряду побічних речовин та реагентів для технологічних функцій. До них відносяться:

- вода для різних виробничих і побутових цілей;
- водяний пар як технологічний компонент і як теплоносій;
- деемульгатори для зневоднення нафти;
- амміак для нейтралізації сірководню в потоках парів бензину і запобігання корозії труб;
- луги і сірчана кислота для очистки світлих дистилатів.

Всі ці речовини теж можуть служити джерелами шкідливих відходів виробництва. Однак все ж вуглеводні, важкі метали, меркаптани залишаються головними забруднювачами всіх трьох сфер навколишнього середовища.

Основними відходами процесу переробки нафтопродуктів є стічні води, тверді відходи та газоподібні викиди.

Стічні води. Водопостачання НПЗ складається з декількох різних систем, що відрізняються один від одного своїм призначенням і відповідно якістю вихідної води, а також складом відхідної води та утворюваних нею стоків. Кількість споживаної установками води залежить від конкретної технології переробки нафти або її фракцій, а також від повітряного охолодження (екологічно більш пріоритетним) для конденсації або охолодження потоків.

Водяний пар використовують на установках переробки нафти як гріючий теплоносій, в результаті він перетворюється на конденсат, забруднений нафтопродуктами і іншими речовинами.

В каналізаційну мережу заводу скидаються вода і конденсати тільки з незамкнених систем водопостачання. Залежно від того, чим вони забруднені на НПЗ, існують дві ізолювані одна від одної системи:

- виробничо-зливова каналізація для відведення та очищення виробничих та зливових вод, забруднених нафтопродуктами;
- збірник для очистки стічних вод, забруднених нафтою, нафтопродуктами, реагентами, солями та іншими органічними і неорганічними речовинами (у вигляді емульсій і розчинів).

В стоках міститься велика кількість неорганічних солей, тому вони (навіть після очисних споруд) не можуть бути повернуті в систему оборотного водопостачання НПЗ.

Вуглеводневі гази. При первинній перегонці нафти зазвичай отримують не більше 1,5% вуглеводневого газу низького тиску, який використовують як пічного палива. В атмосферу цей газ може потрапляти двома шляхами: через нещільності апаратів та арматури і через запобіжні клапани ректифікаційних колон і сепараторів. Кількість витоків газу невелика, а викиди через запобіжні клапани хоча і значні (за кількістю), відбуваються тільки при неприпустимому підвищенні тиску в апаратах.

Значна кількість легких вуглеводнів потрапляє в атмосферу з резервуарів для нафти і готових легких нафтопродуктів в основному за рахунок випаровування від нагріву резервуара сонячними променями, тому їх кількість змінюється протягом року. Крім того, вуглеводні губляться при заповненні та спорожненні резервуарів.

Димові гази – це найбільш великотоннажний обсяг, що забруднює атмосферу продуктами горіння палива в печах. У складі димових газів крім азоту, діоксиду вуглецю, невеликої кількості надлишкового кисню (1,2%) містяться шкідливі оксиди M_xO_y , SO_2 і SO_3 , CO і CO_2 (сумарно 10%), а також продукти неповного згоряння палива. На 1 т нафти, що переробляється з печей викидається близько 500-600 м³ димового газу.

Підприємства нафтопереробки і нафтохімії відносяться до категорії найбільш небезпечних виробничих об'єктів. Аварії на таких підприємствах здатні завдати шкоди не тільки нафтової компанії, але і перетворити регіон в зону екологічного лиха.

Найбільші техногенні аварії та катастрофи, пов'язані з вибухами і пожежами в результаті утворення пожежо- і вибухонебезпечних хмар газопаропові-

тряних сумішей відбулися в США, Європі та Росії, забрали десятки і сотні людських життів, завдали значної і шкоди навколишньому середовищу.

2.4 Забруднення довкілля при транспортуванні нафтопродуктів

Від місця видобутку і виробництва нафта і нафтопродукти транспортуються магістральними трубопроводами, або по морю в спеціальних танкерах. Трубопроводів для транспортування нафти вже прокладено - 400 тис. км. По морях і океанах в даний час ходить 6000 танкерів, що перевозять 3 млрд. т нафти. Близько 57% танкерів експлуатується 15 років. Це значить, що вони вже підлягають ремонту і списанню. Звідси велика аварійність на морському транспорті, коли не тільки гинуть люди, на дно йдуть величезні матеріальні цінності, але й відбувається забруднення поверхні Світового океану.

За останні 9 років зазнали аварію 1766 суден, з них 168 танкерів. Наприклад, 11 листопада 2007 року шторм в Керченській протоці став причиною безпрецедентної надзвичайної події в Азовському і Чорному морях – за один день затонули чотири судна, ще шість сіли на мілину, отримали пошкодження два танкери. З танкера «Волгонафта-139» в море вилилося більше 2 тисяч тонн мазуту, на затонулих суховантажах знаходилося близько 7 тисяч тонн сірки. Росприроднагляд оцінив екологічний збиток, заподіяний в результаті аварії кількох суден в Керченській протоці, в 6,5 мільярда рублів. Збиток тільки від загибелі птиці і риби в Керченській протоці оцінювався приблизно в 4 мільярди рублів.

Аварія танкера відбувається не тільки через вплив природних факторів, що неминуче і створює якийсь постійний «аварійний фон», але і з суб'єктивних причин. По-перше, океанські і морські дороги перенасичені транспортними засобами, ефективно управляти цими вантажопотоками людині стає вже не під силу. По-друге, умови жорстокої конкуренції за фрахт і відповідно гонитва за дешевизною експлуатації суден диктують зменшення чисельності екіпажів за рахунок автоматизації судів. По-третє, з тих же причин спрощується технологія будівництва суден, що для нафтоналивних кораблів вкрай небезпечно. За спрощеною технологією будуються все більш і більш вантажопідйомні, довжиною більше 300 м танкери, здатні за один рейс перевозити 100 тис. т. нафти і більше. І позбавлені подвійних бортів та інших зміцнюючих конструкцій вони без баласту і вантажу часто просто не витримують тиску води і тріскаються біля причалів або ламаються при штормі. Так сталося, наприклад, з 326-метровим танкером «Енеджі Консентрейшен» в 1980 р.: через величезну тріщину в борту

в море витекло більше 10 т нафти. За розрахунками голови комісії з розслідування обставин нафтового забруднення на Алясці Г. Паркера, приблизно на кожні 11 600 рейсів, тобто кожні 13 років, відбуватиметься одна катастрофа з надходженням в море великих кількостей нафти.

З безлічі причин емісії нафти в навколишнє середовище розливи при нештатних ситуаціях на трубопровідному транспорті заслуговують особливої уваги, тому що за обсягом розливу і нанесеному природі збитку, вже іноді перевищують наслідки аварій з танкерами, теж відбуваються з гнітючою закономірністю. Їх причиною є як обов'язковий для будь-якої складної системи "аварійний фон", так і порушення технології та контролю за якістю в процесі вилівки труб і будівництва трубопроводів. Найбільш вразлива частина трубопроводів – переходи через ріки, канали, озера і водосховища, де найчастіше відбуваються втрати нафти і нафтопродуктів в обсягах, що сягають 1000 т. Слід зазначити, що високу аварійність при транспортуванні нафти і нафтопродуктів обумовлює значний амортизаційний знос устаткування. Так, 48% магістральних трубопроводів експлуатуються 20 і більше років, і лише 7% мають термін служби менш 10 років.

В останні роки до цих аварій додалися ушкодження продуктопроводів терористами, як, наприклад, в Кувейті під час американо-іракської війни, на Північному Кавказі, у Вірменії, Грузії тощо. Д. Почастішали їх пошкодження зловмисниками з метою розкрадання бензину чи нафти, після чого виливаються тонни палива, знищуючи навколо все живе на сотні метрів і кілометрів.

Існують специфічні аспекти негативного впливу трубопровідного транспорту на довкілля – перш за все, значна смуга землі, по якій проходить траса, відчужується на користь цього виду транспорту. При будівництві паралельно трасі трубопроводу ще й лінії електромережі смуга відчуження значно розширюється. Найбільш небезпечне будівництво трубопроводів у північних районах. Ці трубопроводи мають великі довжини, і в умовах вічної мерзлоти не можуть бути надійно покладені в траншеї, як у середніх широтах. Проблема полягає також і в тому, що транспортовані по трубопроводах нафта та газ несуть тепло, яке викликає танення ґрунту біля трубопроводу. Втративши опору, трубопровід просідає і руйнується, спричиняючи забруднення нафтою великих площ. У багатьох випадках виникають пожежі нафти чи газу, які супроводжуються відчутними матеріальними збитками та значним забрудненням навколишнього сере-

довища. Вийти з цього становища можливо двома шляхами: або підйомом трубопроводу над землею на стояках, або надійною теплоізоляцією труб.

Відносна вага нафто- і нафтопродуктопроводів у вантажообігу всіх видів транспорту в Україні складає 5%. Діючі нафтопроводи: Долина (Івано-Франківська область) – Дрогобич (Львівська область), Прилуки (Чернігівська область) – Кременчук – Херсон, Кременчук – Черкаси, Лисичанськ – Кременчук – Херсон – Снігурівка – Одеса. Через західні області України прокладено транс'європейський нафтопровід «Дружба».

Однак розвитку мережі магістрального трубопровідного транспорту для перекачування нафти і нафтопродуктів недостатньо. На території України залізничним транспортом завозиться близько 20 млн. т нафтопродуктів і більше 30 млн. т сирової нафти поступає по трубопроводах з використанням танкерного флоту.

Прикладом аварії на трубопроводі в Україні можна привести розрив магістрального нафтопроводу в Закарпатті в січні 1994 р, більше 50 т нафти вилилося в р. Уж. Забруднення води було настільки велике, що нафта збирали навіть в Словаччині.

2.5. Забруднення довкілля при зберіганні нафтопродуктів

Забруднення навколишнього середовища нафтою і нафтопродуктами відбувається в результаті їх втрат при зберіганні в резервуарних парках. У зв'язку з цим важливим завданням під час експлуатації резервуарних парків є збереження якості та кількості продукту, що зберігається.

Вирішення цього завдання вимагає забезпечення максимальної герметизації всіх процесів зливу, наливу та зберігання. Основна частка втрат від випаровування припадає на резервуари.

Усі втрати нафти і нафтопродуктів класифікуються на такі види:

Кількісні втрати відбуваються в результаті витоків, розливів, неповного зливу транспортних ємностей і резервуарів.

Ці втрати стають можливими при негерметичності стінок і днищ резервуарів, несправності запірної арматури, недотриманні технології проведення операцій і несправності контрольно-вимірювального обладнання. До втрат слід віднести і неповний слив нафтопродуктів, особливо в'язких, що походять через конструктивні дефекти транспортних ємностей (недостатній ухил днища ємно-

сті до зливного патрубку), налипання нафтопродуктів і утворення плівки на стінках ємності, для стікання якої необхідно додатковий час.

Якісно-кількісні втрати відбуваються при випаровуванні нафти і нафтопродуктів.

В результаті випаровування з нафти губляться легкі вуглеводні, які є цінною сировиною для нафтопереробної промисловості. Втрати легких фракцій знижують якість нафтопродуктів. Найбільшою мірою це відноситься до бензинів, меншою мірою – до реактивних палив.

Масла, мазути і мастила практично не випаровуються і відповідно з цієї причини не втрачають якості.

Втрати від випаровування відбуваються при витісненні пароповітряної суміші з газового простору резервуарів і транспортних ємностей в атмосферу внаслідок:

- заповнення резервуара нафтопродуктом (так звані втрати від «великих подихів»);

- підвищення тиску в газовому просторі вище тиску спрацьовування дихального клапана в результаті добових температурних коливань газового простору і поверхні нафтопродукту і за рахунок зміни тиску атмосферного повітря («малі дихання»);

- додаткового насичення газового простору парами нафтопродукту після закінчення викачування («зворотний видих»);

- вентиляції газового простору при наявності двох і більше отворів в даху або корпусі резервуара, розташованих на різних рівнях.

Оскільки в процесі випаровування губляться найбільш легкі фракції, то тиск насичених парів нафтопродукту (відповідно і випаровуваність) буде тим менше, чим більше часу займає процес доставки нафтопродукту від його виробника до споживача, тобто чим довший процес зберігання. Тому питомі втрати нафтопродуктів при зберіганні або інших технологічних операціях в досить віддалені моменти часу будуть різні.

Якісні втрати виникають в результаті змішування, забруднення, обводнення, окислення нафтопродуктів.

Погіршення якості нафтопродукту в результаті змішування відбувається при послідовній перекачуванні по одному трубопроводу різних за властивостями нафтопродуктів, а також при заповненні ємностей, що містять залишки наф-

топродукту іншого сорту. При цьому можливе переведення частини нафтопродукту в більш низький сорт, тобто зменшення його кількості.

Крім того, варто виділити ще дві групи втрат вуглеводневої сировини, що характеризують природний збиток і безповоротні втрати при аваріях.

Під природним збитком розуміються втрати, що є наслідком недосконалості існуючих на даний час засобів і технології прийому, зберігання, відпуску та транспорту продуктів. При цьому допускається лише зменшення кількості при збереженні якості в межах заданих вимог. Природний збиток може бути також обумовлений зміною фізико-хімічних властивостей нафтопродукту або впливом метеорологічних факторів.

Втрати, що викликані порушеннями вимог стандартів, технічних умов, правил технічної експлуатації, зберігання відносять до аварійних чи наднормативних втрат. До аварійних втрат відносять також втрати, викликані природними: стихійними лихами або дією сторонніх сил. Втрати нафтопродуктів з резервуарів класифікуються таким чином (табл. 2.1).

Таблиця 2.1 – Джерела втрат нафтопродуктів

Джерела втрат	Втрати,%
В резервуарах	64,8
в тому числі:	
від «великих подихів»	54,0
від видування	4,6
від газового сифона	0,9
при зачистці	5,3
в насосних станціях	2,3
з каналізаційними стоками	7,5
В лінійної частини	23,5
в тому числі:	
від витоків	22,3
від аварій	1,2
при наливі залізничних цистерн	1,84

2.6 Забруднення довкілля при використанні нафтопродуктів

Найбільший вплив на забруднення навколишнього середовища нафтопродуктами належить промисловості і транспорту, які використовують похідні нафти в якості пального.

Забруднення навколишнього середовища водним транспортом, крім розглянутих вище забруднень у випадках аварій суден при транспортуванні нафти і нафтопродуктів, відбувається і в умовах звичайної експлуатації. При цьому основними джерелами забруднення є суднові двигуни, і насамперед головна енергетична установка, а також вода, використана для миття вантажних танків, і баластна вода, що зливається за борт із вантажних танків. Енергетичні установки суден забруднюють відпрацьованими газами передусім атмосферу, звідки токсичні речовини частково або майже повністю потрапляють у води морів, річок, океанів.

Забруднення нафтопродуктами, які спричиняє залізничний транспорт, працюючий на тепловій тязі, можна поділити на дві частини: забруднення повітря і забруднення ґрунту.

Рівень забруднення повітря класифікується класом розпаду речовин, які виділяються при роботі двигуна внутрішнього згорання (табл. 2.2).

При розгляді забруднення ґрунту враховується відстань руху залізничного транспорту – на 1 км шляху за рік скидається близько 200 м³ стічних вод, яка містить залишки масел і нафтопродуктів та більш ніж 3,5 тонн сажі.

Таблиця 2.2 – Вміст шкідливих домішок у вихлопних газах дизельних двигунів, мг/м³

Компонент	Режим роботи	
	Неробочий	100% напруга
CO ₂	1,2-1,7	2,1-2,2
CO	700-1100	1100-1300
Акролеїн	2,9-24	0,86-31,2
Окис азоту	90-650	87-900
Діоксид сірки	1600-1800	1700-1800
Сажа	0,12-0,18	0,07-0,09
Пари палива	3	25

Найбільший забруднювач повітря продуктами розпаду нафтопродуктів є автомобільний транспорт, працюючий на бензині, газі та дизельному паливі.

При згоранні 1 кг бензину при середніх швидкостях і вантажах виділяється приблизно 300-310 г токсичних компонентів (225 г оксиду вуглецю, 35 г оксидів азоту, 20 г вуглеводнів, 1,5-2,02 г оксиду сірки, 0,8-1 г альдегідів, 1-1,5 г сажі тощо). При згоранні 1 кг дизельного палива виділяється близько 80-100 г токсичних компонентів (20-30 г оксиду вуглецю, 20-40 г вуглеводнів, 10-30 г оксиду сірки, 0,8-1 г альдегідів, 3-5 г сажі тощо).

Обсяги викидів забруднювальних речовин та парникових газів від всіх видів транспорту в Україні за даними 2012 р. показані в табл. 2.3.

Таблиця 2.3 – Обсяги викидів забруднювальних речовин та парникових газів від всіх видів транспорту у 2012 р.

	Обсяги викидів, т	Збільшення (+), зменшення (-) проти 2011 .т	Обсяги викидів у 2012 р. до 2011, %	Розподіл обсягів викидів у 2012, %
Неметанові леткі органічні сполуки	280634,6	- 4945,8	98,3	11,4
Метан	7981,4	- 19,2	99,8	0,3
Бенз(а)пірен	180,9	6,4	103,7	0,0
Сажа	35875,5	1519,0	104,4	1,4
Азоту оксид [N ₂ O]	2114,6	- 28,6	98,7	0,1
Аміак	19,9	- 0,7	96,5	0,0
Двоокис сірки	31085,7	809,1	102,7	1,2
Окис вуглецю	1825870,4	- 16222,6	99,1	73,6
Двоокис вуглецю	33822220,3	72874,3	100,2	-

У той час як автомобільний транспорт забруднює повітря в основному вуглеводнями, промислові підприємства викидають в атмосферу органічні сполуки самих різних класів. Особливо широкий асортимент забруднювачів поставляють підприємства хімічної та нафтохімічної промисловості, у викидах яких

часто присутні компоненти вихідної сировини, проміжні та кінцеві продукти синтезу.

Об'єми викидів забруднюючих речовин в атмосферне повітря підприємствами хімічної та нафтохімічної промисловості в Україні у 2012 році сягнули 1411,3 тис. т. (табл. 2.4).

Таблиця 2.4. – Викиди забруднюючих речовин в атмосферне повітря підприємствами хімічної та нафтохімічної промисловості у 2012 році

Показник	Кількість підприємств, які мали викиди	Обсяги викидів забруднюючих речовин	
		тис. т	відсотків до попереднього року
Хімічне виробництво	151	614,3	90,6
Виробництво коксу, продуктів нафтоперероблення та ядерних матеріалів	38	797,0	85,5

Найбільшу питому вагу в сумарній емісії летючих органічних сполук (ЛОС) промисловими підприємствами мають, мабуть, вуглеводні, які широко використовуються в якості сировини і розчинників.

Значні кількості вуглеводнів потрапляють в міське повітря і з газами, що відходять з теплових електростанцій і ТЕЦ, які працюють як на рідкому, так і на твердому паливі. Газы, що утворюються при спалюванні рідкого палива (нафта, мазут та ін.), містять високотоксичні ароматичні вуглеводні (бензол, толуол, етилбензол, ксилоли та ін.), менш токсичні парафіни нормальної будови C₇-C₄₀, а також токсичні похідні вуглеводнів з атомами сірки, азоту і кисню.

Крім розглянутих, існують неконтрольовані емісії, викликані різними витокami, недоліками технологічних схем і обслуговування обладнання, порушеннями технологічного процесу, аваріями, а також випаром газоподібних і летючих речовин з технологічної системи водопостачання і стічних вод. В результаті з численних джерел в повітря міст і промислових регіонів надходять різні вуглеводні і їх похідні, забруднюючи атмосферу, воду і ґрунт і погрожуючи здоров'ю населення.

Контрольні запитання і завдання для самостійної роботи до розділу 2

1. Проаналізуйте джерела забруднення довкілля нафтопродуктами.
2. Який антропогенний вплив на довкілля здійснюється при видобуванні нафти?
3. Охарактеризуйте наслідки, до яких призводять аварії при видобуванні нафти.
4. Проаналізуйте види забруднень, які потрапляють у довкілля під час переробки нафтопродуктів.
5. Які головні причини забруднення довкілля при транспортуванні нафтопродуктів?
6. Проаналізуйте причини і процеси випаровування нафти і нафтопродуктів під час їх зберігання та використання.
7. Охарактеризуйте механізми забруднення навколишнього середовища при зберіганні нафтопродуктів
8. Які джерела здійснюють найбільший вплив на довкілля під час використання нафтопродуктів?
9. Які види відходів утворюються під час життєвого циклу нафтопродуктів?

РОЗДІЛ 3. МЕТОДИ ПОПЕРЕДЖЕННЯ ЗАБРУДНЕННЯ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА НАФТОПРОДУКТАМИ

3.1. Основні напрями переробки і утилізації нафтошламів та нафтових відходів

3.1.1 Основні напрями переробки і утилізації нафтошламів

В результаті виробничої діяльності при здобичі, транспортуванні і переробці нафти-сирцю утворюються нафтошлами. Оскільки будь-який шлам утворюється в результаті взаємодії з конкретним за своїми умовами навколишнім середовищем і протягом певного проміжку часу, однакових по складу і фізико-хімічним характеристикам шламів в природі не буває.

Але при всьому різноманітті характеристик різних нафтових відходів (у найзагальнішому вигляді) всі нафтошлами можуть бути розділені на три основні групи відповідно до умов їх утворення:

- ґрунтові (утворюються в результаті проток нафтопродуктів на ґрунт в процесі виробничих операцій, або при аварійних ситуаціях);
- придонні (утворюються при осіданні нафторазливів на дні водоймищ);
- резервуарного типу (утворюються при зберіганні і перевезенні нафтопродуктів в місткостях різної конструкції);
- окремою групою виділяють нафтошлами, що утворюються в процесі видобування нафти.

Головною причиною утворення резервуарних нафтошламів є фізико-хімічна взаємодія нафтопродуктів в об'ємі конкретного нафтоприймаючого пристрою з вологою, киснем повітря і механічними домішками, а також з матеріалом стінок резервуару. В результаті таких процесів відбувається часткове окиснення початкових нафтопродуктів з утворенням смолоподібних з'єднань.

За наслідками багатьох досліджень в нафтошламах резервуарного типу співвідношення нафтопродуктів, води і механічних домішок (частинки піску, глини, іржі і т.д.) коливається в дуже широких межах: вуглеводні складають

5-90%, вода 1-52%, тверді домішки 0,8-65%. Як наслідок, такої значної зміни складу нафтошламів діапазон зміни їх фізико-хімічних характеристик теж дуже широкий. Густина нафтошламів коливається в межах 830-1700 кг/м³, температура застигання від – 3°C до +80°C. Температура спалаху лежить в діапазоні від 35 до 120°C. При попаданні води в об'єм нафтопродуктів відбувається утворення стійких емульсій типу вода-масло, стабілізація яких обумовлюється природними стабілізаторами, що містяться в нафтопродуктах, з розряду асфальтенів, смол і парафінів.

У основі утилізації шламів нафти і відпрацьованих нафтопродуктів покладені технології, що дозволяють максимально виділити відходи і шлами і використовувати їх для отримання альтернативних видів палива. Для цього на різних установках і сепараторах відділяються механічні домішки і вода. Одержаний продукт відправляється на переробку на сертифіковане устаткування, При переробці використовуються різні технології, що дозволяють відокремити вуглеводні (відходи нафтового походження).

Уніфікованого способу переробки нафтошламів з метою знешкодження і утилізації не існує.

Всі відомі технології переробки нафтошламів по методах переробки можна розділити на наступні групи:

- термічні – спалювання у відкритих коморах, печах різних типів, отримання бітумінозних залишків;
- фізичні – поховання в спеціальних могильниках, розділення у відцентровому полі, вакуумне фільтрування і фільтрування під тиском;
- хімічні – екстрагування за допомогою розчинників, затвердіння із застосуванням неорганічних (цемент, рідке скло, глина) і органічних (епоксидні і полістироли смоли, поліуретани і ін.) добавок;
- фізико-хімічні – застосування спеціально підібраних реагентів, що змінюють фізико-хімічні властивості, з подальшою обробкою на спеціальному устаткуванні;
- біологічні – мікробіологічне розкладання в ґрунті безпосередньо в місцях зберігання, біотермічне розкладання.

3.1.2. Термічні методи утилізації нафтошламів

В даний час найбільше розповсюдження знаходить метод термічного знешкодження нафтошламу.

Для спалювання нафтошламів широко застосовуються печі різних типів і конструкцій: камерні, барботажні, циклонні і печі з киплячим шаром. Термічний метод дозволяє спільно з нафтошламами спалювати забруднені фільтри, промаслене дрантя, тверді побутові відходи. Вторинні відходи, що утворюються при цьому, відносяться до 4 класу небезпеки і підлягають вивозу на полігони поховання. Об'єм вторинних відходів в порівнянні з первинним зменшується до 10 разів.

Одним з перспективних напрямів термічного знешкодження твердих нафтовмісних відходів є використання принципу «киплячого шару». У печах «киплячого шару» зміна кінетичної енергії транспортуючого газового потоку відбувається в результаті подолання опору газорозподільних ґрат і шару матеріалу (пісок), який переходить із спокійного стану в стан «кипіння». Схема реактора «киплячого шару» представлена на рис. 3.1.

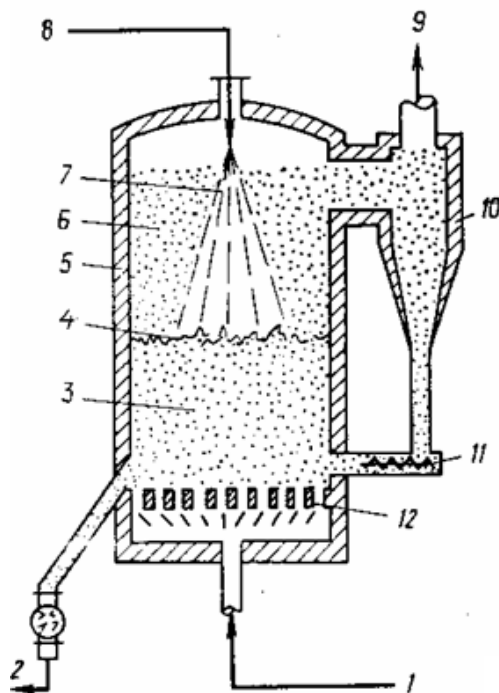


Рис. 3.1 Схема реактора з «киплячим шаром»:

- 1 – повітря для псевдозрідження; 2 – твердий продукт; 3 – шар інертного носія (пісок) в твердій фазі; 4 – межа псевдозрідженого шару; 5 – корпус; 6 – віднесення золи; 7 – потік завантажуваних відходів; 8 – завантаження відходів; 9 – гази, що відходять; 10 – сепаратор; 11 – повернення пилу; 12 – ґрати.

Для термічного знешкодження рідких, а також газоподібних і подрібнених твердих відходів в топковому об'ємі широко застосовуються циклонні варіанти камерних топків і печей. Найбільшого поширення вони набули для знеш-

кодження рідинних концентрованих стоків в хімічній і інших галузях промисловості.

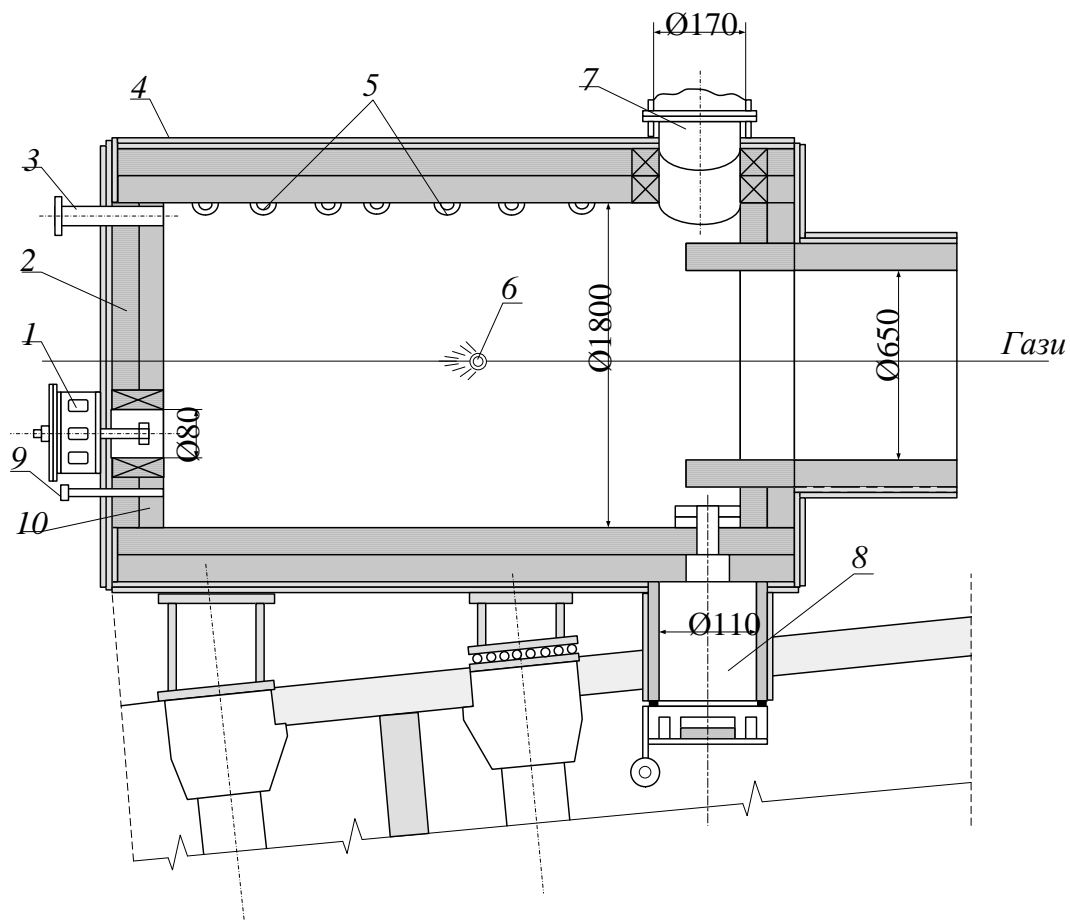


Рис. 3.2. Піч циклонна для спалювання стічних вод: 1 – пальник для газу і мазуту; 2 – футерування з шамотної цеглини; 3 – оглядового вікна; 4 – кожух; 5 – сопла для тангенціального введення вторинного повітря; 6 – форсунка для розпилювання стічних вод; 7 – вибуховий клапан; 8 – камера із затвором для видалення рідкої золи; 9 – люк для приладів; 10 – футерування з хромомагнезитової цегли.

Переваги циклонних топків або реакторів в порівнянні з іншими видами камерних топків обумовлюються, головним чином, їх аеродинамічними особливостями (вихровою структурою газового потоку), що забезпечують високу інтенсивність і стійкість процесу спалювання палива з вельми малими топковими втратами при мінімальних надлишках повітря. При цьому виникають найбільш сприятливі умови тепло- і масообміну між газовим середовищем і краплями стічної води унаслідок великих відносних швидкостей і високої інтенсивності турбулентності. Це дозволяє створити малогабаритні пристрої, що працюють з

високими навантаженнями, що в десятки разів перевищують навантаження печей інших варіантів .

Найбільше розповсюдження при утилізації нафтовміщуючих відходів мають установки для термічної обробки з барабанною піччю, що обертається (рис. 3.3).

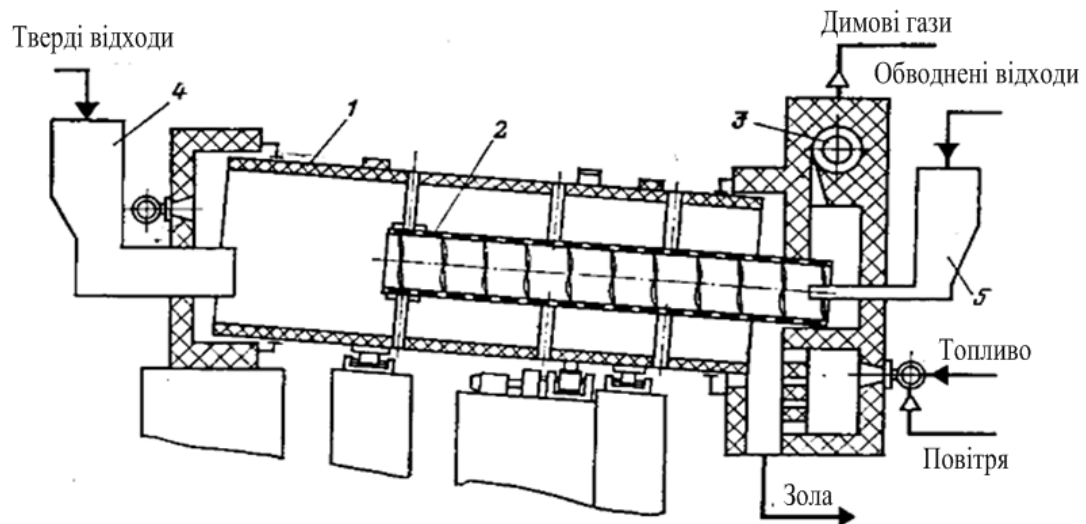


Рис. 3.3 Обертова піч для знешкодження насичених вологою відходів:

1 – барабан; 2 – камера термічної обробки; 3 – камера допалювання;
4, 5 – пристрої для завантаження відходів.

Основними перевагами способу спалювання нафтовміщуючих відходів в печах різного типу і конструкцій є:

- значне зменшення кількості відходів;
- економічно прийнятний;
- об'єм золи, що утворюється, в 10 разів менше початкового продукту;
- при використанні як наповнювач до 10% глини можливо отримання замість золи пористого гранульованого будівельного матеріалу – керамзиту;
- висока ефективність знешкодження;
- можлива утилізація тепла.

Проведені дослідження фазового складу і властивостей шламів нафтопереробних заводів показали, що вони характеризуються достатньо високим вмістом нафтопродуктів і стійкістю водної емульсії, а спалювання їх відбувається з поглинанням великої кількості тепла. На підставі цього був зроблений висновок про недоцільність прямого спалювання нафтошламів.

Такі нафтошлами (з високим вмістом нафтопродуктів – відпрацьовані мастила і масла, нафтошлами від зачистки резервуарів і ін.) доцільно не просто

виділяти з сумарного відходу підприємства, а перетворювати їх в ході виділення в низькомолекулярні з'єднання, які складають основу легких фракцій нафти – бензинової, гасової і дизельної. Перетворення таких відходів можливо з використанням крекінгування – процесу термокаталітичної обробки вуглеводневого матеріалу без доступу кисню при температурі 600-650°C. Розроблені в даний час термокаталітичні установки дозволяють суміщати десорбцію вуглеводнів в процесі нагріву оброблюваного відходу і крекінг їх при температурі 600-650°C з отриманням світлих фракцій нафтопродуктів. Процес при цьому проводиться без доступу кисню, щоб не спалювати вуглеводні, що утворилися, мають комерційну цінність, а різні фракції вуглеводнів з газів, що відходять, піддаються послідовній конденсації з поступовим зниженням температури. Мінеральна частина переробяемого матеріалу при цьому звільняється від вуглеводнів і не збагачується коксом, що утворюється в процесі крекінгу. Кокс, а також легколеткі вуглеводні використовуються для спалювання з метою нагріву забрудненого матеріалу, що поступає на обробку. Результатом спалювання є тверда фракція і димові гази.

Ще одним технологічним прийомом термічної переробки нафтошламів є процес піролізу, який здійснюється при 500-550 °C, у якому виходять горючі гази і твердий залишок. Даний процес рекомендується для переробки твердих нафтошламів, що володіють невисокою вологістю (не більше 1-3%). В результаті піролізу утворюється масляна фракція, близька по складу до дизельного палива. Процес екологічно безпечний і рентабельний. Гази, що відходять, з установок, включають в сотні разів менше оксидів азоту і сірки, аерозолі і легких вуглеводнів в порівнянні з газами печей спалювання. Проте, даний спосіб вимагає високих матеріальних і енергетичних витрат.

На основі піролізу фірма «MAN GUTENJHFNUNGANUTTE AG» (м. Оберхаузен, Німеччина) розробила ряд установок для знешкодження забруднених нафтопродуктами ґрунтів. Забруднений ґрунт після сушки і подрібнення за допомогою завантажувального шнека подається в реактор, де при температурі 600-750°C утворюється нафтовий газ і відбувається коксування ґрунту. Залишок після піролізу залежно від вмісту коксу або відправляється на поховання, або повертається на колишнє місце.

Один з різновидів термічного методу – сушка в сушарках різних конструкцій. Позитивними аспектами даного способу є збереження цінних компонен-

тів; зменшення об'єму в 2-3 рази; можливість комбінування з іншими природоохоронними процесами. До негативних моментів можна віднести великі витрати палива. Вологість опадів після обробки в барабанних сушарках складає 30 - 40%.

Фірмою «Industrial supply company» (США) запропонована технологія термічної сепарації нафтошламів (рис.3.4). Технологія полягає в коалесценції частинок емульгованої нафти і води при контакті з жаровими трубами. Термічна обробка шламів при температурі 900-1000°C приводить до розкладання токсичних органічних речовин до простих газів і перетворенню мінеральних складових шламів в суміш оксидів і зневоднених солей лужноземельних металів. При цьому утворюється вторинний шлам, що містить найменшу кількість токсичних речовин.

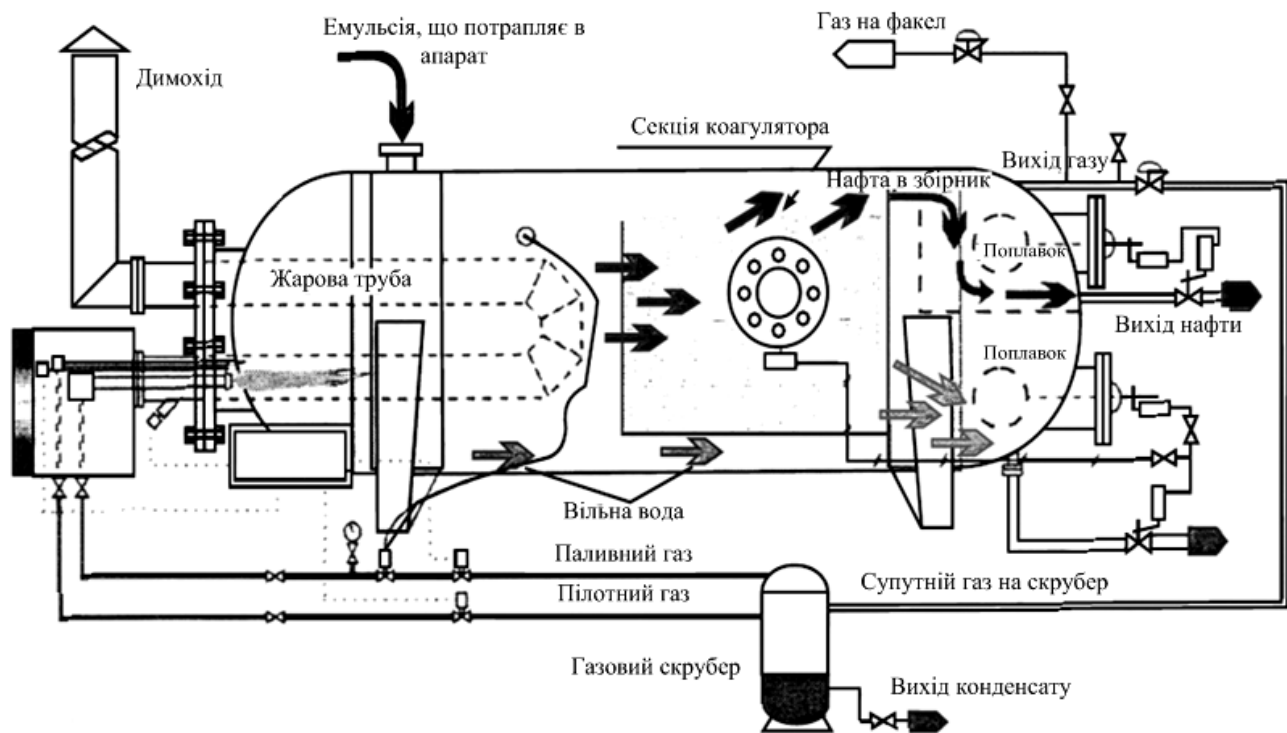


Рис.3.4 Принципова схема трьохфазного сепаратора фірми «Industrial supply company».

3.1.3. Фізичні методи утилізації нафтошламів

Фізичний метод утилізації характеризується низькою ефективністю і утворенням неутилізованих залишків. Даний метод можна розділити на наступні різновиди:

- гравітаційне відстоювання;
- розділення у відцентровому полі;

– розділення фільтруванням.

Гравітаційне відстоювання має наступні переваги: не вимагає великих капітальних і експлуатаційних витрат; може бути складовою частиною комбінованого методу. Недоліки – низька ефективність розділення і тривалість процесу; область застосування обмежена; великий об'єм утворюваних залишків.

Широкого поширення для розділення нафтошлему набули фільтри, гідроциклони, центрифуги і сепаратори.

Провідними фірмами по переробці нафтошлемів цими методами є AlfaLaval, Швеція; KHD Humboldt, Німеччина; Westfalia separator, Німеччина; Flottweg, Німеччина; Andritz, Австрія; Teknofanghi, Італія.

За принципом фільтрування можна проводити зневоднення нафтошлемів з використанням фільтру-віддільника, призначеного для зневоднення важкої нафти і бітуму.

Перша установка з утилізації нафтовміщуючих відходів, що працює за принципом розділення у відцентровому полі, була розроблена і введена в експлуатацію ще в 1989 г. Нафтошлеми в суміші з підігрітою свіжою нафтою подаються на трифазні декандри, на яких за рахунок відцентрової сили відбувається розділення на три фази: вуглеводневу, водну і механічні домішки (рис. 3.5). Виділені вуглеводні направляють на вторинну переробку, воду – на очищення, механічні ж домішки, збагачені вуглеводнями і що містять воду, є новим відходом, кількість якого значно менше в порівнянні з кількістю первинного нафтошлему, але все ще значна.

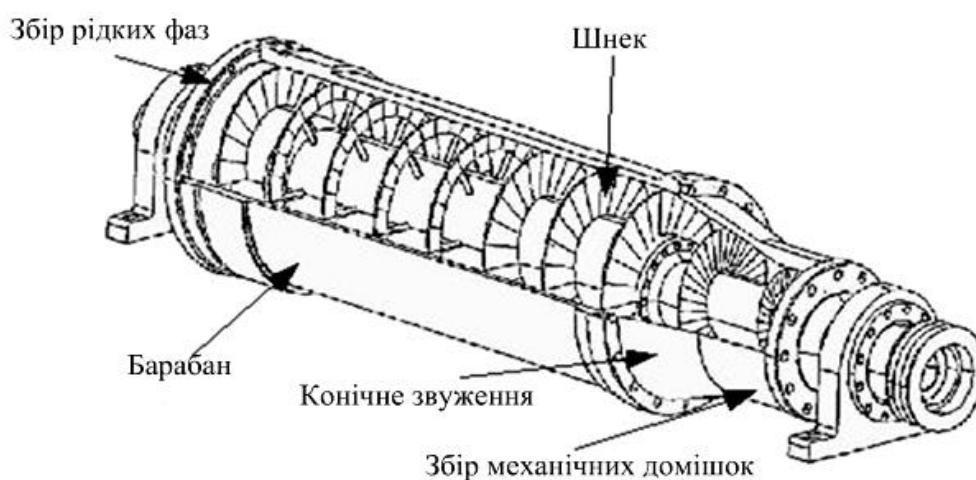


Рис.3.5. Декантер

Переваги розділення в полі відцентрових сил – можливість зменшення кількості відходів і повторне використання частини води, що відокремилася, нафти (нафтопродуктів); може бути складовою частиною комбінованого фізико-хімічного методу. Недоліки – потрібне спеціальне устаткування (гідроциклони, сепаратори, центрифуги); проблему до кінця не вирішує із-за неповноти відділення нафтопродуктів від утворених осадів і стічних вод; область застосування обмежена.

Складність обробки нафтошламів пояснюється тим, що вони є емульсією, що важко піддається сепарації. Це пов'язано з неоднорідністю шламів, склад і властивості яких варіюються залежно від місця і способу освіти. Крім того, шлами є високоерозійними продуктами, що вимагають попередньої фільтрації і застосування устаткування, виготовленого з високоякісних металів у вибухобезпечному виконанні. При звичайній технології очищення за допомогою механічних засобів вуглеводні витягуються не повністю, залишаються значні кількості емульгованої нафти, що містить воду і тверді частинки. Тому розділення сепарацією на центрифугах для деяких видів шламів неефективно.

3.1.4. Хімічні методи утилізації нафтошламів

Одним з перспективних методів утилізації нафтовміщуючих відходів є хімічний метод, що припускає капсулювання і нейтралізацію реагентом на основі оксидів лужно-земельних металів. Суть методу хімічного капсулювання полягає в хіміко-механічному перетворенні нафтовміщуючих відходів в порошокоподібний нейтральний для зовнішнього середовища матеріал, кожна частинка якого покрита гідрофобною водонепроникною оболонкою.

Спосіб заснований на властивостях оксиду мінеральних сорбентів (СаО, MgO і ін.) при гасінні збільшувати питому поверхню в 15-30 разів і перетворюватися на об'ємну речовину з високою здатністю адсорбувати вуглеводні нафти. Реакція гасіння супроводжується виділенням великої кількості тепла. Існують наступні способи застосування даної технології:

- у спеціалізованій установці, доцільній для утилізації великих об'ємів нафтовміщуючих відходів на об'єктах здобичі нафти з системами електропостачання;

- використання перемішуючих пристроїв, актуальний для невеликих об'ємів нафтовміщуючих відходів, утилізація яких економічно доцільна на місці утворення;

– у земляних коморах, найбільш зручний для утилізації пастоподібних за-
коксованих нафтопродуктів на місці «старих» проривів промислових нафтоп-
роводів.

Перевагою такого методу є висока ефективність процесу переробки наф-
товміщуючих відходів в порошкоподібний гідрофобний матеріал, який може
бути використаний в дорожньому будівництві. Проте даний метод вимагає за-
стосування спеціального устаткування, значної кількості негашеної вапно висо-
кої якості, проведення додаткових досліджень дії на навколишнє середовище
гідрофобних продуктів, що утворюються.

Існує спосіб переробки нафтошламу або забрудненого нафтопродуктами
грунту шляхом обробки його розчинником. Розчинника використовують як по-
бічні продукти хлорорганічних виробництв, наприклад, 1,2-діхлорпропан або
1,2,3-тріхлорпропан, або хлорорганічні речовини, одержані з відходів цих výro-
бництв, наприклад, з відходів виробництва вінілхлориду (Патент RU 2100405).

Процес обробки проводять таким чином:

- нафтошлам обробляють розчинником;
- розчинник випаровують з нафтопродукту, витягнутого з нафтошламу
або ґрунту, конденсують і повертають в процес переробки нафтошламу або за-
брудненого нафтопродукту ґрунту або на очищення резервуару;
- розчинник випаровують з очищеного шламу або ґрунту гострою водя-
ною парою або димовим газом, потім пари розчинника конденсують спільно з
водяною парою;
- димовий газ, що містить пари розчинника, пропускають через забруд-
нений нафтопродуктами ґрунт.

На основі хімічного методу розроблена установка для переробки нафто-
шламів, ловушечних і дренажних емульсій (Патент RU 2116106). Установка
містить лінію змішення дренажних, ловушечних і нафтових емульсій, вузли об-
робки емульсії легкоуглеводневої фракцією, реагентами, промивальною во-
дою, трифазного сепаратора-концентратор, сполученого за лінією виведення
нафтової фази з електрокоалесціуючою установкою і відстійником і далі за лі-
нією нафти з установкою підготовки нафти, а за лінією виведення концентрату
емульсії проміжних шарів – з лінією виведення газу і дренажної води і далі з
трифазним роздільником емульсії, сполученим за лінією виведення проміжного
шару з вузлом змішення і промивки нафтошламів емульсій, підключеним
через сепаратор, що розділяє емульсію на «легку» і «важку» складові, до

центрифуг, на які поступає «важка» складова, оснащеної збірками нафтової фази, води і твердої фази. При цьому збірка нафтової фази сполучена з входом електрокоалесціуючої установки, а сепаратор по виходу «легкої» складової шламової емульсії підключений до виходу установки.

Компанія «VEST ALPIN» розробила установку для хімічного затвердіння відходів, що містять нафту, лаки, фарби, смоли і т. д. В результаті змішення відходів з реагентом на основі вапна виходить порошковий гідрофобний матеріал. Установка складається з бункера для відходів, реактора-змішувача, місткості для реагенту, дозатора і шнекового конвеєра.

3.1.5. Фізико-хімічні методи утилізації нафтошламів

Суть фізико-хімічного методу полягає в застосуванні спеціально підібраних поверхнево-активних речовин (деемульгаторів, диспергаторів, змочувачів і т.д.), допоміжних речовин, що впливають на зміну стану (розмір частинок) і колоїдний – дисперсної структури зважених частинок в нафтовій і водній фазах. Переваги методу – можливість інтенсифікації процесу при порівняно невеликих добавках речовин, що вводяться, добре поєднується з фізичним і біологічним методами. Недоліки – висока вартість реагентів; вимагає застосування спеціального дозуючого устаткування; перемішуючих пристроїв; може служити лише частиною іншого методу.

Для розділення нафтовміщуючих шламів застосовують флокулянти – водорозчинні полімерні електроліти, що вводяться перед центрифугуванням або обробкою на пресах фільтру. Ці реагенти викликають десорбцію вологи з поверхні твердих частинок, підсилюють коагуляційну взаємодію між ними, сприяють швидкому і ефективному обезводненню шламів. Особливо ефективно їх застосування для очищення комунальних стоків. Проте деякі з флокулянтів практично не впливають на стабільність емульсії нафти у воді. Позитивний ефект зафіксований при використанні флокулянтів одночасно з деемульгаторами, традиційно використовуваними в системах розділення водонафтових емульсій на стадіях здобичі і транспорту нафти. Ефективність деемульгаторів залежить від якісного і кількісного складу природних стабілізаторів, технологічних умов їх застосування: доз, місця введення, концентрації робочого розчину, температури, інтенсивності перемішування. Правильний вибір деемульгаторів забезпечує якнайповніше відділення нафти від води з механічними домішками і соля-

ми. Складний механізм стабілізації емульсованих систем обумовлює застосування не індивідуальних речовин, а деемульгуючих композицій.

Дуже часто для витягання з нафтошламів вуглеводневої складової використовують екстракцію. Екстрактор є порожнистим апаратом, що обігривається, забезпечений люком для завантаження сировини і розчинника, манометром і вентилем для вивантаження одержуваних продуктів. В якості розчинника використовувався прямогінний бензин (НК 28 – 30°C, КК 62 – 70°C).

3.1.6. Використання нафтошламів

У нафтовидобувних районах неминуче накопичуються величезні маси відходів у вигляді нафтошламів. Однією з найбільш широких областей застосування нафтошламів є дорожнє будівництво. Відомо, що нафтошлами можна використовувати для просочення і поверхневої обробки мінеральних порід з метою їх стабілізації або гідроізоляції в асфальтобетоні.

Смоли, асфальтени, важкі ароматичні і парафінові вуглеводні, що входять до складу нафтошламів, окислюються на повітрі і тверднуть, утворюючи хороший гідроізоляційний шар, і забезпечують міцність зв'язку частинок мінерального матеріалу.

Процес створення дорожнього покриття включає підготовку основи шляхом нанесення на земельне полотно гідроізоляційного шару, для якого використовують як нафтошлами, його ущільнення, укладання мінерального матеріалу (щебеню, гравію або їх суміші), нанесення другого шару нафтошламу, повторне його ущільнення і витримку протягом часу, залежного від температури навколишнього середовища.

Проте слабка вивчена властивостей нафтошламів і відсутність досвіду їх застосування в будівництві доріг вимагає проведення широкомасштабних досліджень із залученням фізико-хімічних, фізико-механічних і інших методів аналізу експлуатаційних якостей матеріалів, що розробляються.

Наприклад, фірмою «MEISSNER GRAUNDBAU» розроблена технологія отримання гідрофобного продукту використовуваного в дорожньому будівництві шляхом хімічної обробки нафтовміщуючих відходів.

Також можливе використання нафтошламу у виробництві гідроізоляційних матеріалів. Проведений аналіз показує, що матеріали, що традиційно застосовуються як протифільтраційні екрани, не забезпечують необхідного захисту об'єктів навколишнього середовища впродовж всього життєвого циклу поліго-

нів твердих побутових відходів. Якісні і кількісні зміни водної емісії забруднюючих речовин, вимагають створення систем протифільтраційного захисту, працездатних протягом часу, вимірюваного сторіччями, чого не можуть забезпечити діючі нормативні інженерні рішення.

Перспективним напрямом вдосконалення глинистих матеріалів для використання їх як гідроізоляційні екрани полігонів є зниження фільтраційних властивостей і підвищення хімічної стійкості до фільтрату за рахунок добавок до них органічних гідрофобних сполук. Такі екрани можуть бути названі органо-мінеральними. Органо-мінеральний екран здатний зберігати стійкість по відношенню до дії фільтрату впродовж тривалого проміжку часу, оскільки додавання нафтовміщуючих продуктів до глини покращує гідрофобні властивості одержуваного матеріалу за рахунок запобігання безпосередньому контакту фільтрату з глиною.

Розробка нових гідроізоляційних матеріалів може бути направлена на скорочення або повну заміну дефіцитного і дорогого бітуму шляхом використання вторинних продуктів, наприклад нафтового шламу при отриманні гідроізоляційного покриття.

Традиційно в якості гідрофобних компонентів гідроізолюючих матеріалів використовують бітум або нафта, які є цільовими товарними продуктами. Тому сучасні дослідження і розробки складів і технологій виробництва гідроізолюючих матеріалів направлені на заміну дорогих і дефіцитних товарних продуктів нафтовими відходами. Використання нафтових відходів дозволяє не тільки скоротити витрату бітуму або нафти, але і одержати матеріали, що володіють високими фізико-механічними властивостями. Зокрема, з використанням нафтошламу виготовляється гідроізолюючий матеріал для м'яких крівель і підвальних приміщень або фундаментів. Матеріал готують з суміші нафтошламу і наповнювача (глина або керамзитовий пил) при рН 7,0-7,5 шляхом її нагріву до 60-90°C, перемішуючи протягом 20-30 хвилин і охолодження до кімнатної температури. Одержаний матеріал володіє високими якісними характеристиками.

Іншим напрямом можна вважати застосування відпрацьованих бурових розчинів як основу для приготування тампонажних складів, необхідних при зміцненні свердловин і ізоляції зон поглинань.

Перспективним методом утилізації нафтошламу полягає у використанні його в технології виробництва цегли. Для підвищення механічної міцності, морозостійкості і відкритої пористості цеглини рекомендується в сировинну су-

міш на основі глини вводити 13-15% вигораючої добавки, в якості якої використовується суміш з деревних ошурків і нафтошламу при їх співвідношенні 1:3,5 і вологості нафтошламу 3-10%.

Нафтошлам, введений до складу суміші, є відходом нафтопереробних виробництв, зібраним при очищенні стічних технологічних і каналізаційних вод, має в'язку рідину густиною 0,86 – 0,97 г/см³ і містить воду, механічні домішки і горючі фракції. До складу горючих фракцій в основному входять асфальтени, карбени і карбоїди, бензоліві і спиртобензолні смоли.

За рахунок вмісту в нафтошламе горючих речовин і механічних домішок він є одночасно і вигораючою і мінеральною добавкою, крім того, вода, що міститься в нафтошламі, забезпечує утворення додаткової пористості цегли. Нафтошлам може бути використаний у складі шихти для виробництва фасадної плитки.

Нафтошлам можна також застосовувати для виробництва теплоізоляційного матеріалу, що складається з високотемпературного волокна, вогнетривкої глини і поліакриламід. Застосування нафтошламу при виготовленні мінераловатних плит дозволяє забезпечити гідрофобність виробів і зниження їх об'ємної маси.

Нафтошлам може бути використаний також для отримання керамзиту. Для зниження об'ємної щільності глин і їх спучення при виробництві керамзиту застосовують різні органічні добавки.

3.2. Сучасні технології очищення газоповітряних викидів від нафтопродуктів

3.2.1. Способи очищення газоповітряних викидів від нафтопродуктів

Джерелами забруднення повітря вуглеводнями є всі лакофарбні, газо- і нафтохімічні, вуглехімічні, багато біохімічних і плазмохімічних виробництв, силові установки і автомобільний транспорт, що працюють на основі вуглеводневих енергоносіїв.

Очищення повітря від органічних сполук залежно від джерела забруднення і матеріально-технічних можливостей проводять за допомогою різних каталітичних систем, адсорбентів, абсорбентів, адсорбційних і абсорбції апаратів, мембран, бактерій і технологій спалювання, фотоокиснення, окислення при дії на газоповітряну суміш електричного розряду і прискорених електронів.

Каталітичні способи очищення повітря від вуглеводнів, оксидів вуглецю і азоту полягають в контакті газоповітряних потоків з каталізаторами. В якості каталізаторів процесу застосовують платину і родій, залізну стружку, оксиди міді, марганцю, хрому або суміш оксидів цих металів, нанесених на металевий підкладку носія, паладій в композиції з оксидами нікелю, алюмінію, хрому і суміш оксидів паладію, нікелю, хрому і алюмінію. Контакт газоповітряних потоків з каталітичними системами проводять при 160-1100°C.

Адсорбційний спосіб дуже часто застосовують для уловлювання різних вуглеводнів. Він заснований на уловлюванні шкідливих газових домішок поверхнею твердих тіл. На практиці знайшли застосування наступні адсорбенти: активне вугілля, силікагелі, алюмогелі і цеоліти.

Абсорбція вуглеводнів з газоповітряних сумішей передбачає пропускання газової суміші через абсорбуючу забруднення промивну рідину. Очевидно, що абсорбенти повинні ефективніше, ніж адсорбенти поглинати органічні сполуки з газоповітряних сумішей. Проте до теперішнього часу абсорбентів відомо дуже мало.

Спосіб спалювання вуглеводнів в стислому повітряному потоці при 650-980°C є мало корисним в економічних і екологічних відносинах.

Навпаки, криогенний спосіб очищення повітря від органічних речовин в порівнянні із способом спалювання відрізняється меншою безпекою робіт, екологічністю, можливістю повторного використання розчинників після розморожування. Криогенний спосіб особливо придатний для обробки невеликих (<1000 м³) газових потоків з високою концентрацією органічних речовин (10-1000 г/м³).

З метою фотоокислювального розкладання поліциклічних ароматичних вуглеводнів до вуглекислого газу і води пари, що відходять, опромінюють високоевольтним електричним розрядом при температурах від -20 до +80°C і потоком прискорених електронів у присутності пари мінеральної кислоти, узятій в масовому відношенні до поліциклічних ароматичних вуглеводнів 1-1,2 : 1.

3.2.2. Термокаталітичний спосіб очищення газоповітряних викидів від нафтопродуктів

Для знешкодження газоповітряних викидів, що містять нафтопродукти доцільно використання термокаталітичний метод. Термоокиснення газоподібних забруднювачів може відбуватися в газовій фазі (у об'ємі) або на межі розді-

лу фаз (на поверхні каталізатору). Газофазний процес здійснюють безпосередньою вогняною обробкою (спалюванням в полум'ї) газових викидів при температурах, що перевищують температуру займання горючих компонентів викидів. Для організації процесу окислення на межі розділу фаз використовують каталізатори – речовини, здатні за рахунок активності поверхневих частинок прискорювати процес окислення того або іншого забруднювача при температурах нижче за температуру займання.

Каталітичні методи очищення газів засновані на гетерогенному каталізі і служать для перетворення домішок в нешкідливі або з'єднання, що легко видаляються з газу. Процеси гетерогенного каталізу протікають на поверхні твердих тіл – каталізаторів. Каталізатори повинні володіти певними властивостями: активністю, пористою структурою, стійкістю до отрут, механічною міцністю, селективністю, термостійкістю, низьким гідравлічним опором, мати невелику вартість.

Особливість процесів каталітичного очищення газів полягає в тому, що вони протікають при малих концентраціях домішок, що видаляються. Основною перевагою методу є те, що він дає високий ступінь очищення, а недоліком – утворення нових речовин, які треба видаляти з газу адсорбцією або абсорбцією. Термокаталіз є неприйнятним для обробки газів (пари) високомолекулярних і висококиплячих нафтопродуктів, які, погано випаровуючись з каталізатора, коксуються і «отруюють» його, тобто заповнюють активну поверхню продуктами, сажі неповного окислення.

Температурний рівень процесу термокаталітичного окиснення складає діапазон 350 – 500°C, що вимагає відповідних витрат палива.

В якості каталізаторів зазвичай використовують метали або оксиди металів. Якнайкращі каталізатори розробляються на основі благородних металів, а серед інших найбільш активні каталізатори з оксидів кобальту, хрому, заліза, марганцю, нікелю і ін. Проте вони мають меншу активність, ніж каталізатори з благородних металів, а також низьку хімічну і термічну стійкість. Активуючі компоненти наносяться на нейтральні термостійкі носії (фарфор або шамот у вигляді пігулок, кульок, гранул; сітки з ніхромової дроту). Каталізатори підбирають індивідуально для кожного конкретного випадку, враховуючи їх вартість, фізико-хімічні властивості і концентрації нафтопродуктів, об'єми викидів, присутність каталізаторних отрут, інші умови. Універсальних каталізаторів не існує.

Найбільш складною проблемою, що виникає в процесі каталітичного спалювання, є поступова дезактивація або отруєння каталізатора при тривалому терміні служби або при несподіваній появі отрут в газовому потоці.

Конструктивно установки термокatalізу складаються з топки з газозапалюючими пристроями і реактора, в якому розміщуються каталітичні насадки.

Типовим прикладом є схема лінії фарбувального виробництва, з комплексною термокatalітичною системою очищення газових викидів (рис. 3.6).

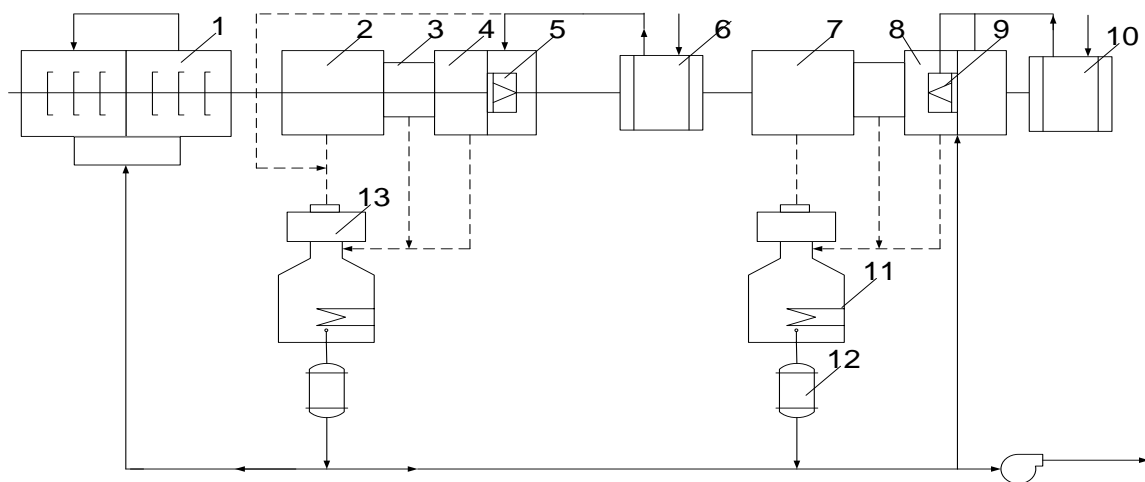


Рис. 3.6. Схема лінії, забарвлення, з комплексною термокatalітичною системою очищення газових викидів: 1 – сушильна установка; 2, 7 – фарбувальні камери; 3 – сполучний тамбур; 4, 8 – сушильні камери; 5, 9 – терморадіаційні панелі; 6, 10 – охолоджувальні камери; 11 – теплообмінник; 12 – контактний апарат каталітичного очищення; 13 – топка.

Якщо температура знешкоджуваних викидів нижча, ніж ефективна температура каталітичного процесу, то необхідний попередній підігрів суміші, що подається на знешкодження. Підігрів здійснюється в основному двома способами: за рахунок газозапалюючого пристрою або шляхом прокачування через теплообмінник-утилізатор (рис. 3.7).

Зменшити економічні витрати на знезараження викиду можливо за рахунок утилізації тепла викидів. Для цього після апарату встановлюють котел-утилізатор або використовують реактори з рекуператором тепла. Так, наприклад, контактні апарати типу ТКРВ (3.8) призначені для очищення газових викидів, що містять органічні сполуки і оксид вуглецю масовою концентрацією до 10 г/м^3 з одночасною рекуперацією тепла. Застосовуються на підприємствах хімічної, нафтохімічної і інших галузей промисловості.

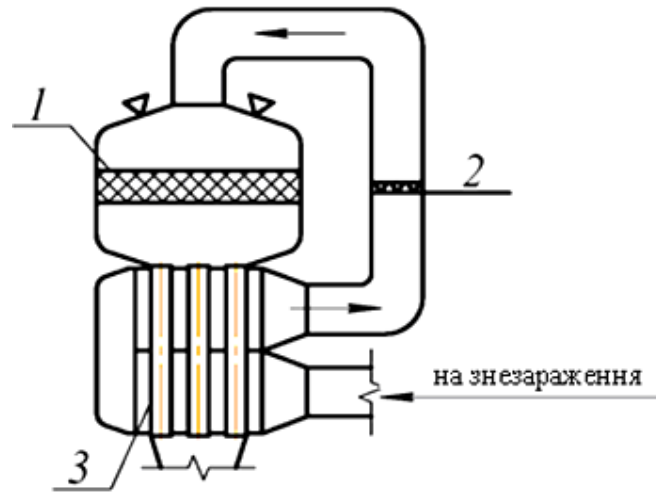


Рис. 3.7. Термокаталітичний реактор інституту Газу України: 1 – каталітичний реактор; 2 – запалюючий пристрій; 3 – теплообмінник.

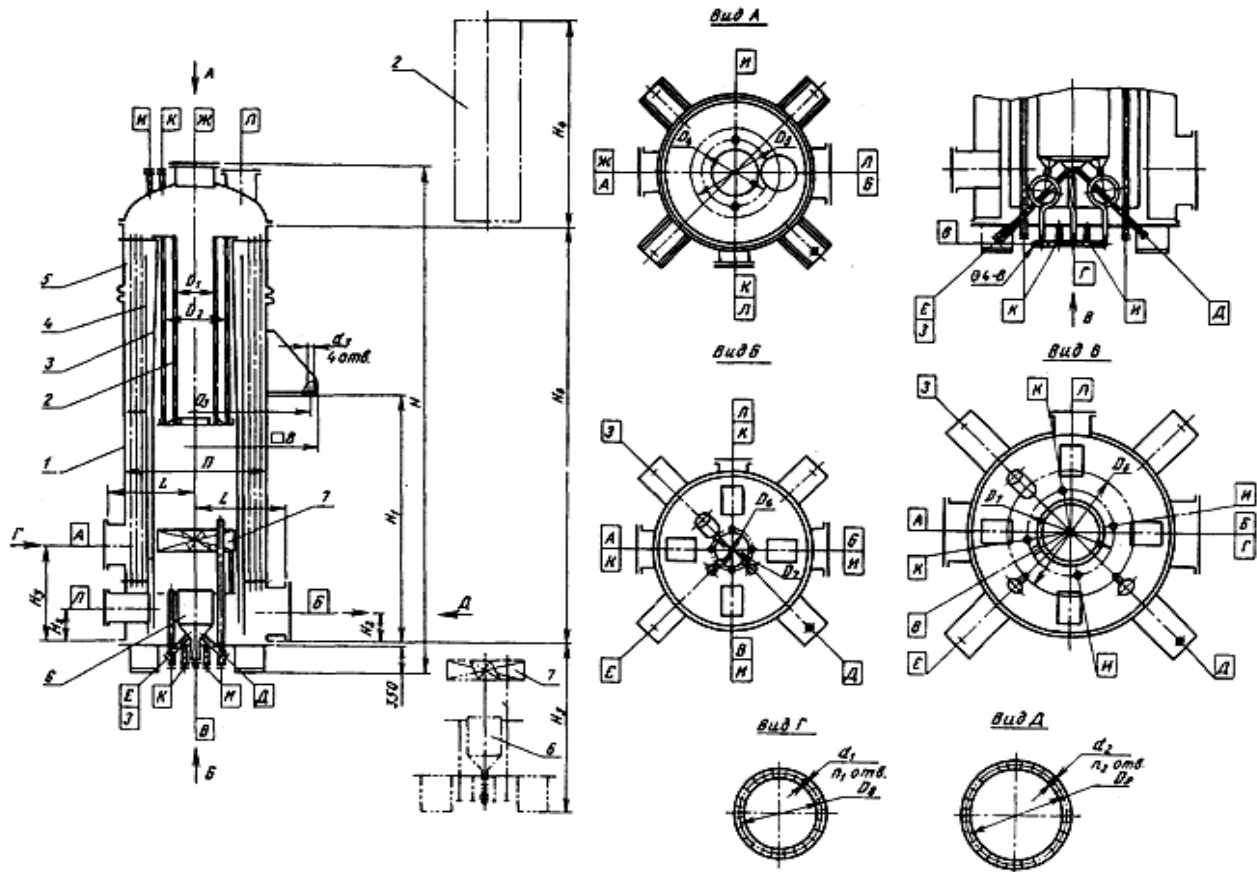


Рис. 3.8 Апарат каталітичного очищення газів від органічних домішок ТКРВ-1,6-0,88-0,13

Апарат є вертикальним циліндровим зварним корпусом 1, усередині якого концентрично розташовані корзина 2 з каталізатором, що розділяють обичайки 3 і 4 і кожухотрубчастий кільцевий рекуператор тепла 5. Під корзиною знаходяться струменевий пальник 6 і вихровий змішувач 7.

Корзина складається з двох концентрично розташованих перфорованих циліндрів. У простір між циліндрами засипається каталізатор. Кожухотрубчастий кільцевий рекуператор тепла служить для попереднього підігріву газових викидів за рахунок тепла очищених газів.

Струменевий пальник використовується для додаткового підігріву газових викидів до температури почала реакції каталітичного окислення.

Газові викиди поступають в міжтрубний простір рекуператора тепла і потім – на пальник. Тут гази підігріваються до температури почала реакції окислення домішок (250-450°C), після чого через вихровий змішувач газу поступають в шар каталізатора. Тип каталізатору і робочу температуру вибирають залежно від складу газових викидів і концентрації домішок. В результаті каталітичного окислення домішок утворюються діоксид вуглецю і вода. Очищений газ поступає в рекуператор тепла і скидається в атмосферу.

В порівнянні з відомими апаратами аналогічного призначення термокatalітичний реактор іншого типу ТКРВ-0,75-0,15-0,018 (рис. 3.9) зі зменшеними габаритами має наступні переваги: компактність, зручність обслуговування і ремонту, можливість компоновки агрегатів необхідної одиничної потужності, зниження енерговитрат на проведення процесу знешкодження газів на 40%.

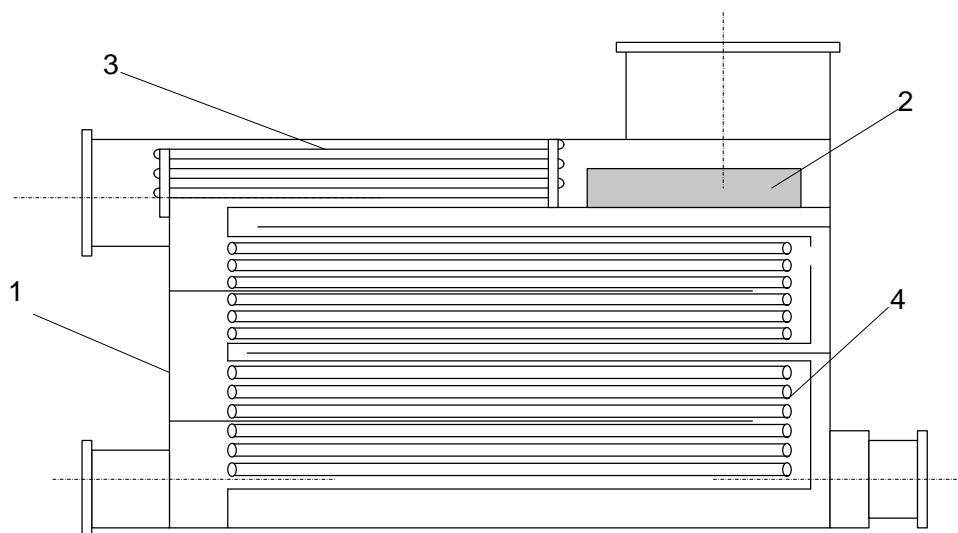


Рис. 3.9 Принципова схема термокatalітичного реактора ТКРВ 0,75-0,15-0,018: 1 – корпус; 2 – електропідігрівач; 3 – каталітична корзина; 4 – кожухотрубчастий рекуператор тепла

Термокatalітичний реактор цього типу є горизонтальним апаратом, в прямокутному корпусі якого розташовані каталітичний елемент, чотирьохходовий кожухотрубчастий рекуператор тепла і електропідігрівач. Каркас каталіти-

чного елемента, заповненого каталізатором, виготовлений з листової сталі, а верхня і нижня поверхня – з металевої сітки. Електропідігрівач, що складається з 12 трубчастих електропідігрівачів, служить для додаткового підігріву газу, що йде на очищення. Для заміни каталітичного елемента і трубчастих електронагрівачів в реакторі передбачені люки.

3.2.3 Термічний спосіб очищення газоповітряних викидів від нафтопродуктів

Термічні методи (методи прямого спалювання) застосовні для знешкодження забруднених нафтопродуктами газоваздушних викидів, продукти, спалювання яких менш токсичні, чим початкові речовини. Перевагами цих методів є відносна простота апаратурного оформлення і універсальність використання, оскільки на роботу термічних нейтралізаторів мало впливає склад оброблюваних газів.

Суть цих способів полягає в окисленні знешкоджуваних компонентів киснем. Пряме спалювання використовують в тих випадках, коли концентрація горючих речовин в газах, що відходять, не виходить за межі займання. Процес проводять в звичайних або вдосконалених топкових пристроях, в промислових печах і топках котельних агрегатів, а також у відкритих факелах.

Конструкція нейтралізатора повинна забезпечувати необхідний час перебування оброблюваних газів в апараті при температурі, що гарантує можливість досягнення заданого ступеня їх знешкодження (нейтралізації). Час перебування звичайно складає 0,1-0,5 с (іноді до 1 с), робоча температура в більшості випадків орієнтована на нижню межу самозаймання знешкоджуваних газових сумішей і перевершує температуру займання на 100-150°C.

Принципові схеми камерних печей для вогняного знешкодження газоподібних викидів приведені на рис. 3.10. Камерні печі без теплообмінників для підігріву компонентів горіння вимагають підвищених витрат палива (рис. 3.10, а). Застосування їх виправдане тільки при знешкодженні малих кількостей газоподібних викидів з високою концентрацією нафтопродуктів. Такі печі дешеві, прості у виготовленні, надійні в експлуатації.

При великих об'ємах знешкоджуваних газоподібних викидів необхідно використовувати теплоту газів, що відходять, для підігріву відходів і повітря. Для цієї мети застосовують найчастіше рекуперативні теплообмінники, в яких передача теплоти відбувається безперервно через розділову стінку (рис. 3.10, б).

З підвищенням температури підігріву газоподібних викидів і повітря скорочується витрата палива на процес, але зростають витрати на споруду теплообмінників унаслідок збільшення їх поверхні нагріву. Крім того, з підвищенням температури підігріву скорочується термін служби теплообмінників, і для їх виготовлення потрібні дорогі і дефіцитні жаростійкі сталі. Тому оптимальну температуру підігріву відходів і повітря визначають у кожному конкретному випадку шляхом техніко-економічних розрахунків.

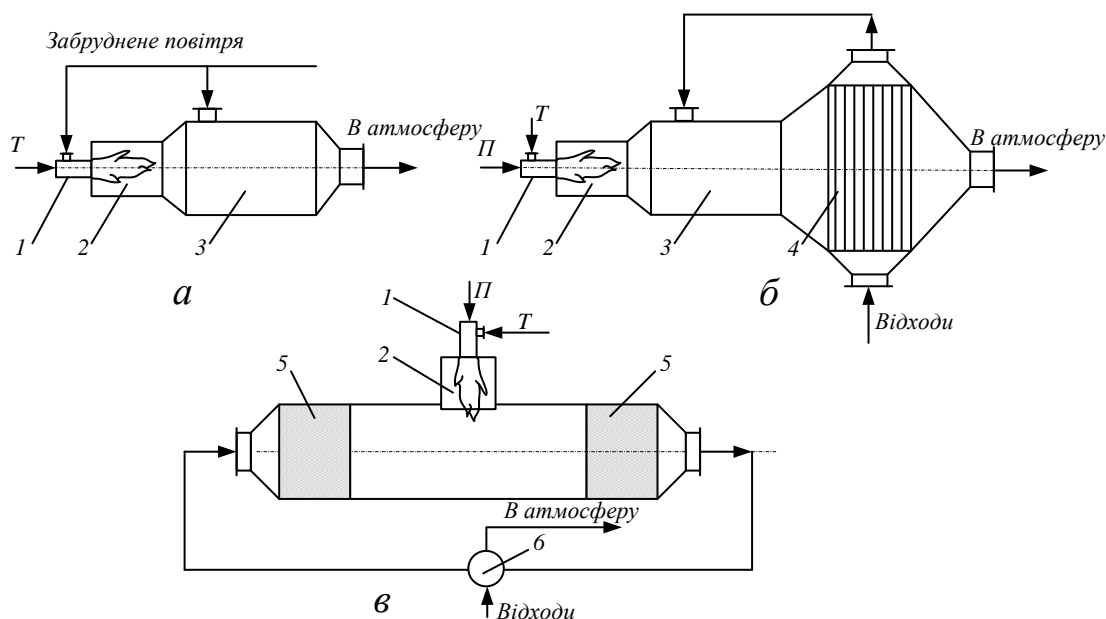


Рис. 3.10 Схеми реакторів вогняного знешкодження газоподібних відходів: *а* – без теплообмінника; *б* – з рекуперативним теплообмінником; *в* – з регенеративним теплообмінником: 1 – запалювальний пристрій; 2 – камера згорання палива; 3 – камера знешкодження відходів; 4 – рекуперативний теплообмінник; 5 – регенеративний теплообмінник; 6 – перекидний клапан; *Т* – паливо; *П* – повітря

У регенеративних теплообмінниках, теплообмін здійснюється в нестационарному режимі, при тих, що чергуються нагріві і охолодженні теплоакуючої насадки. Схема камерної печі з регенеративними теплообмінниками для знешкодження газоподібних викидів приведена на рис. 3.10, в. Регенеративної насадки можна використовувати як дешеві матеріали – роздроблені вогнеупори (наприклад, шамот). Розвинені поверхні нагріву в насадках забезпечують глибше охолодження газів, що відходять, і високий підігрів відходів, що помітно скорочує витрату палива на процес знешкодження (в порівнянні із застосуванням рекуперативних теплообмінників).

3.2.4 Абсорбційне очищення газоповітряних викидів, від нафтопродуктів

У плані потенційної можливості підвищення селективності поглинання вуглеводнів спосіб, абсорбції, не має собі рівних серед відомих способів. Абсорбція вуглеводнів з газоповітряних сумішей передбачає пропускання газової суміші через абсорбуючу забруднення промивну рідину, якої використовують як водні емульсії, які містять перекиси і ПАВ. Крім того, відомий спосіб, де як абсорбенти для уловлювання вуглеводнів використовують: оливкове, касторове, мигдалеве масла, масло з оливкових кісточок, масло ядра горіха ліщини, масло ядра земляного горіха, рапсове, кунжутне, макове масла, масло ядра горіха, буку, маїсове, соняшникове, соєве, бавовняне масло, зернове, конопляне, деревне масло, масло волоського горіха або суміші вищеназваних масел. До недоліків відомого способу відноситься застосування дорогих масел і їх низька місткість абсорбції. Низька місткість абсорбції рослинних масел з вуглеводневих газах пояснюється високим вмістом (до 60-70%) в них жирних карбонових кислот і їх гліцеринових ефірів, які зменшують спорідненість вуглеводнів до цих масел. Дорожня вищеназваних рослинних масел робить цей спосіб недоступним для практичного очищення газоповітряних сумішей від вуглеводнів.

Селективність способу можна збільшувати практично необмежено модифікацією складу абсорбенту. Так, для видалення хлорованих вуглеводнів з повітря, що відходить, використовується суміш органічних сполук з високою температурою кипіння. Необхідно відзначити, що доцільно застосовувати абсорбцію, якщо концентрація компоненту, що абсорбується, в газовому потоці складає понад 1 %. На рис. 3.11 представлена установка уловлювання з газоповітряної суміші парів бензину (Патент RU 2106903).

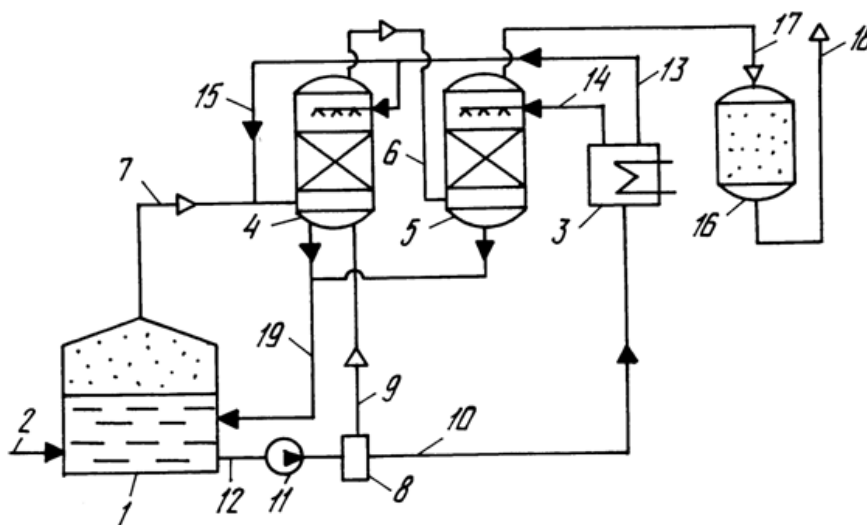


Рис.3.11 – Схема установки для уловлювання парів бензину

Установка містить: резервуар 1 з приймальним трубопроводом 2; холодильний блок 3; абсорбери 4 і 5 першого і другого ступенів абсорбції відповідно, зв'язані газопроводом 6; приймальний газопровід 7, що сполучає парову зону резервуару 1 з нижньою частиною абсорбера першого ступеня 4; стабілізатор абсорбенту 8, патрубок відведення легких фракцій 9 якого сполучений з нижньою частиною абсорбера першого ступеня 4, а патрубок відведення рідини 10 – з холодильним блоком 3; насос 11, встановлений на трубопроводі 12 між нижньою зоною резервуару 1 і стабілізатором абсорбенту 8; що зрошують трубопроводи 13 і 14, які зв'язують верхні частини абсорберів 4 і 5 з холодильним блоком 3; трубку перемичку 15, що сполучає трубопровід 13 з приймальним газопроводом 7, причому співвідношення діаметрів трубної перемички і зрошуючого трубопроводу 13 дорівнює 1:3; адсорбер 16 з газопроводом 17, що сполучає верхні частини абсорбера другого ступеня 5 і адсорбера 16. Крім того, нижня частина адсорбера забезпечена свічкою розсіювання 18, а нижні частини абсорберів сполучені відвідним трубопроводом 19 з резервуаром 1.

3.2.5 Адсорбційний спосіб очищення газоповітряних викидів від нафтопродуктів

Адсорбційний спосіб очищення користується перевагою перед іншими способами. Наприклад, для технологічних умов реалізації адсорбційного способу поглинання вуглеводнів з газоповітряного середовища не потрібне застосування дорогих дорогоцінних металів, як в каталітичному способі знищення (розкладання) вуглеводнів. Енерговитратність адсорбційного способу порівняно з технологіями каталізу, спалювання і криогенування складає найменшу частину.

Найбільш широке застосування методи адсорбції знаходять в тих випадках, коли необхідно знизити вміст забруднюючих речовин до дуже низьких, слідів значень (від мільярдних доль до декількох мільйонних доль). Широке застосування знаходить адсорбція для видалення пари розчинника з відпрацьованого повітря при забарвленні автомобілів, органічних смол і пари розчинника в системі вентиляції підприємств по виробництву скловолокна і склотканини, а також пари ефіру, ацетону і інших розчинників у виробництві нітроцелюлози і бездимного порошу.

На практиці знайшли застосування наступні адсорбенти: активне вугілля, силікагелі, алюмогелі і цеоліти.

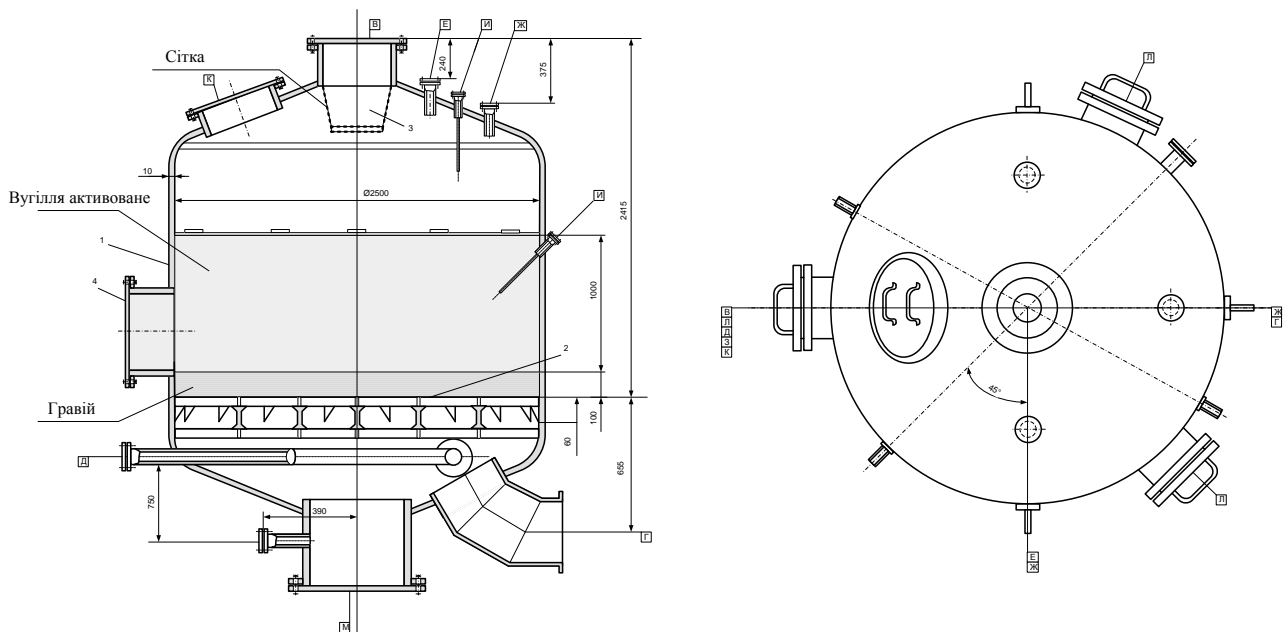


Рис. 3.12 Схема адсорбера періодичної дії

Для очищення газових викидів від шкідливих домішок останнім часом досліджуються активовані вуглецеві волокна. Достоїнства їх в порівнянні з активним вугіллям наступні: вони володіють фільтруючими і адсорбційними властивостями, високою швидкістю процесів адсорбції – десорбції, а також високою хімічною, термічною і радіаційною стійкістю.

Як адсорбент в повітряному фільтрі для автомобільних двигунів використовують пінополіуретанові шари з відкритими порами (перфораціями) різного розміру, оброблені в'язким розчином полібутену в 1,1,1-трихлоретані.

Технологічне устаткування для здійснення способу адсорбції і устаткування для виконання норм техніки безпеки може бути використано в найпростішому варіанті. Тоді як для процесів нейтралізації газоподібних вуглеводнів в умовах високих і низьких температур, високовольтного електричного розряду і прискорених електронів потрібне устаткування, відповідне найвищим техніко-технологічним вимогам. Вуглеводні за способом адсорбції не розкладаються (не знищуються) до води і вуглекислого газу, як в технологіях каталізу, спалювання і окислення із застосуванням електричного розряду і прискорених електронів, а накопичуються в адсорбері. Це збільшує конкурентну здатність способу відносно екологічності і економічності.

Адсорбери безперервної дії звичайно конструюють у вигляді колон з провальними або беспровальними тарілками і ґратами. У таких апаратах організується протиточний рух адсорбенту і оброблюваних газів.

В більшості випадків очищення технологічних газів ведеться в адсорберах періодичної дії з регенерацією адсорбенту (рис. 3.12). Безперервність очищення забезпечують при цьому компоновкою адсорберів, одночасно задіяних на різних стадіях процесу в групі від 2 до 4. При цьому сумарна тривалість стадій десорбції, осушення і охолодження повинна дорівнювати тривалості адсорбції.

3.2.6 Конденсаційне очищення газоповітряних викидів від нафтопродуктів

Конденсаційну обробку газоповітряних викидів включають в технологічний цикл, якщо процес супроводжується відчутними втратами нафтопродуктів (летучих вуглеводнів). Часто за допомогою конденсації уловлюють і повертають в технологічний процес пари розчинників, що видаляються з поверхні виробів після нанесення функціональних, захисних і офарблюючих шарів. При економічно і технічно прийнятних параметрах робочого середовища можна перевести в конденсуючий стан пари легкокиплячих нафтопродуктів з концентраціями не нижче 5 – 10 г/м³.

Ступінь уловлювання забруднювача залежить від ступеня охолодження і стиснення газових викидів. У виробничих умовах температуру і тиск приймають такими, щоб енерговитрати на конденсацію склали незначну частку загальних витрат на технологію. Тому ступінь витягання навіть дорогих продуктів призначають невисокою, як правило, в межах 70 – 80%. З цієї ж причини використовувати як конденсацію самостійного засобу санітарного очищення неприйнятно.

Конденсація може бути застосована для обробки систем, що містять пари речовин при температурах, достатньо близьких до їх точки роси. Цей метод найбільш ефективний у разі вуглеводнів, що мають достатньо високі температури кипіння, за звичайних умов і присутніх в газовій фазі у відносно високих концентраціях. Для видалення вуглеводнів, що мають достатньо низький тиск пари при звичайних температурах, можна використовувати конденсатори з водяним і повітряним охолодженням. Для більш летючих нафтопродуктів можлива двостадійна конденсація з використанням водяного охолодження на першій стадії і низькотемпературного – на другій.

3.3 Сучасні технології очищення стічних вод від нафтопродуктів

3.3.1. Аналіз методів очищення стічних вод від нафтопродуктів

Виробничі стічні води включають наступні різновиди нафтовміщуючих вод:

- відстійні (підтоварні) – з продуктових резервуарів, де вони утворюються в результаті відстоювання обводнюючих нафтопродуктів;
- обмивальні – після миття бочок з-під нафтопродуктів, закритих виробничих площ;
- вода від ущільнення сальників і охолодження підшипників нафтових насосів. Деяка кількість забрудненої нафтопродуктами води поступає з лабораторії.
- стічні води промислових підприємств, забруднених нафтопродуктами;
- дощові і талі води. Та частина дощових вод, яка поступає із забруднених з поверхонь, крім звичайних механічних домішок містить нафтопродукти і тому підлягає відведенню і очищенню спільно з виробничими водами. Сюди відносяться стічні води з обвалованих ділянок резервуарних парків.

Для очищення стічних вод від нафтопродуктів в даний час застосовують: механічні, фізико-хімічні, хімічні і біологічні методи.

З механічних методів практичне значення мають відстоювання, центрифугування і фільтрування; з фізико-хімічних – флотація, коагуляція і сорбція; з хімічних - окислення хлором (хлорування), окислення озоном (озонування). Біологічні методи засновані на здатності аеробних мікроорганізмів - мінералізаторів переробляти (окисляти) деякі органічні сполуки, що входять до складу нафтопродуктів, як правило, в суміші з побутовими стічними водами.

3.3.2 Споруди механічної очистки стічних вод від нафтопродуктів

Найпоширенішими механічними методами очистки навколишнього середовища є локалізація розливу, збір забруднень за допомогою шнекових, всмоктуючи, переливних (порогових) гідродинамічних пристроїв (з використанням відцентрових сил).

Для очистки промислових вод в промисловості найбільшого поширення набули відстоювання, фільтрування та центрифугування.

Відстоювання – найбільш простий і часто вживаний спосіб виділення із стічних вод грубодисперсних домішок, які під дією гравітаційної сили осідають на дні відстійника або спливають на його поверхні.

Нафтохімічні підприємства (нафтобази, нафтоперекачувальні станції) обладнали різними відстійниками для збору і очищення води від нафти і нафтопродуктів. Для цієї мети використовують стандартні сталеві або залізобетонні резервуари, які можуть працювати в режимі резервуару-накопичувача, резервуару-відстійника або буферного резервуару залежно від технологічної схеми очищення стічних вод.

Виходячи з технологічного процесу, забруднені води нафтобаз і нафтоперекачувальних станцій нерівномірно поступають на очисні споруди. Для більш рівномірної подачі забруднених вод на очисні споруди служать буферні резервуари, які обладнані водорозподільними і нафтозбірними пристроями, трубами для подачі і випуску стічної води і нафти, рівнеміром, дихальною апаратурою і т.д. Оскільки нафта у воді знаходиться в трьох станах (легко-, важковідділима і розчинена), то потрапивши в буферний резервуар, легко- і частково важковідділима нафта спливає на поверхню води. У цих резервуарах відокремлюють до 90-95% легко відділимих нафтопродуктів.

Перед відкачуванням води, що відстоялася, з резервуару спочатку відводять нафту, що спливла, і випавший осад, після чого відкачують освітлену воду. Для видалення осаду на дні резервуару влаштовують дренаж з перфорованих труб.

Основна маса нафтопродуктів в грубодиспергованому (крапельному) і деяка частина в емульгованому стані зі стічних вод видаляються в відстійних спорудах, які називаються нафтовловлювачі. Вони застосовуються при вмісті нафтопродуктів в стічних водах понад 100 мг/л. За конструктивним виконанням нафтовловлювачі є горизонтальними, вертикальними і радіальними відстійниками, додатково обладнаними для збору і видалення спливаючих нафтопродуктів.

Горизонтальний нафтовловлювач є прямокутним резервуар (рис. 3.13), в якому з потоку стічних вод, який рухається повільно виділяються спливаючі нафтопродукти і осідають механічні домішки. Для видалення спливаючого шару передбачаються нафтозбірні щілинні поворотні труби, а для збору осаду – приямок на початку споруди та ухил днища за всією довжиною.

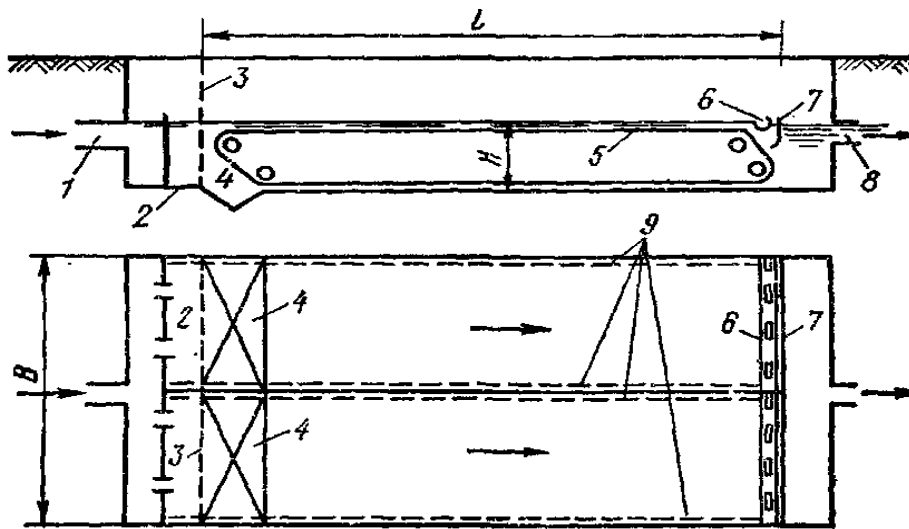


Рис. 3.13 – Схема пристрою нафтовловлювача: 1 – підвідний трубопровід; 2 – вхідна камера; 3 – розподільна (дірчастий) стінка; 4 – прямок для осаду; 5 – скребковий механізм; 6 – нафтозбиральна щілинна поворотна труба; 7 – нафтостримуюча стінка; 8 – відвідний трубопровід; 9 – підігрівач.

Для підвищення ефективності роботи в нафтовловлювачах встановлюють тонкошарові блоки, в цьому випадку нафтоуловлювач називається тонкошаровий.

Одним з технічних пристосувань для збору нафтової плівки з поверхні води є безнапірний гідроциклон.

В даному випадку проводять відсмоктування води з гідроциклону по патрубку, розташованому по дотичній внизу конічної частини гідроциклону. Таке розташування патрубка дає можливість утворювати всередині гідроциклону обертання рідини, причому надходження води з водоймища відбувається у верхній частині гідроциклону.

Зібрана з поверхні води плівка нафтопродуктів, потрапляючи в гідроциклон як легша за воду, збирається в його центрі. У міру збільшення кількості нафтопродуктів в середині нього утворюється конус з нафтопродуктів, який, збільшуючись в розмірі, досягає нафтового забірної патрубка, розташованого в центрі. Нафтопродукти по цьому патрубку скидаються в спеціальні ємності на березі водоймища.

При цьому доцільніше використовувати напірний гідроциклон для одночасного виділення і твердих частинок і маслопродуктів, що необхідно враховувати в конструкції гідроциклону. На рис. 3.14 представлена схема напірного гі-

дроциклону, призначеного для очищення стічної води від металевої окалини і масла.

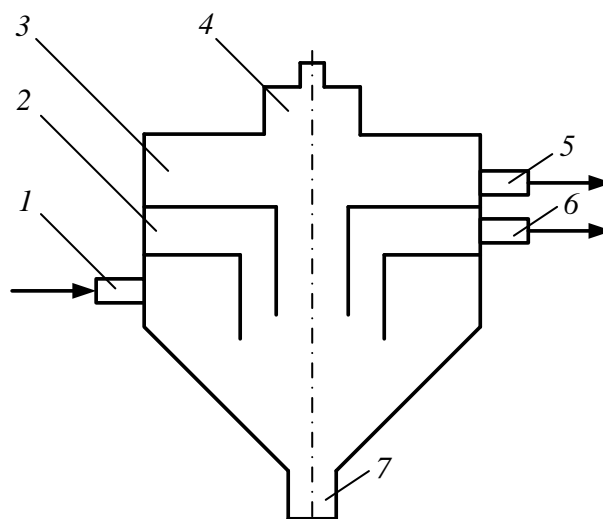


Рис. 3.14 Схема комбінованого напірного гідроциклону

Вихідна стічна вода через встановлений тангенціально по відношенню до корпусу гідроциклону вхідний трубопровід 1 поступає в гідроциклон. Унаслідок закручування потоку стічної води тверді частинки відкидаються до стінок гідроциклону і стікають в шламозбірник 7, звідки періодично віддаляються. Стічна вода з маслопродуктами, що містяться в ній, рухається вгору, при цьому унаслідок меншої густини маслопродуктів вони концентруються в ядрі закрученого потоку, який поступає в приймальну камеру 3, і через трубопровід 5 виводяться з гідроциклону для подальшої утилізації. Стічна вода, очищена від твердих частинок і маслопродуктів, накопичується в камері 2, звідки через трубопровід 6 відводиться для подальшого очищення. Регульований гідравлічний опір 4 призначений для випуску повітря, що концентрується в ядрі закрученого потоку стічної води, яка очищається. Вказані гідроциклони, використовують для очищення стічних вод сортопрокатного цеху з концентрацією твердих частинок і маслопродуктів відповідно 0,13–0,16 і 0,01–0,015 кг/м³ і ефективністю їх очищення близько 0,70 і 0,50.

У нафтовій і нафтохімічній промисловості також застосовують фільтри із зернистими матеріалами, які за швидкістю фільтрування діляться на повільні, швидкі і надшвидкісні. Зернисті матеріали розміщують в певному порядку і щоб уникнути винесення їх з фільтру застосовують спеціальні дренажні системи, які підтримують шари.

Для очищення стічних вод, які містять нафтопродукти розроблена нова технологія з використанням еластичних полімерних матеріалів, зокрема, еластичного пінополіуретану (рис. 3.15). Цей матеріал має відкрито-осередчасту структуру з середнім розміром пір 0,8-1,2 мм і щільністю 25-60 кг/м³. Еластичний пінополіуретан характеризується високою пористістю, механічною міцністю, хімічною стійкістю, гідрофобними властивостями, що забезпечує значну поглинаючу здатність нафтопродуктів.

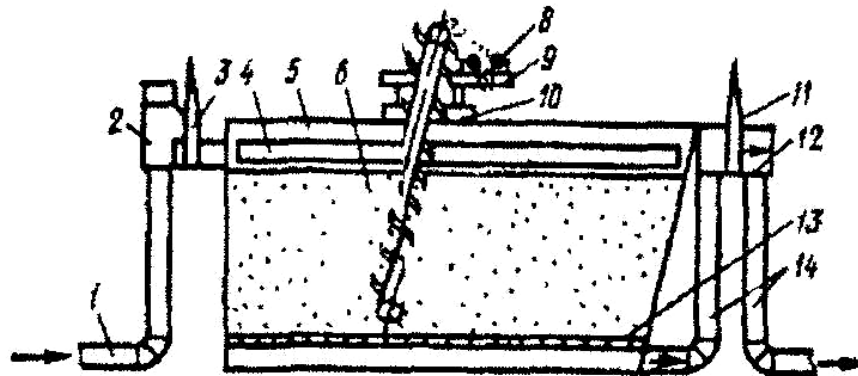


Рис. 3.15 Схема поліуретанового фільтра

Технологія роботи фільтрів наступна. Стічна вода по трубопроводу 1 поступає в розподільну камеру 2 і через регулюючий вентиль 3 і водорозподільні вікна 4 подається у фільтр 5, заповнений пінополіуретаном 6. Пройшовши через шари фільтрматеріалу, стічна вода очищається від масла і зважених речовин і через сітчасте днище 13 відводиться по трубопроводу 14. Для підтримки постійного рівня води, що очищається, у фільтрі передбачена камера 12 з регулюючим вентиляем 11. Регенерація частинок пінополіуретану здійснюється спеціальним пристроєм, встановленим на пересувному віху 10, що дозволяє регенерувати весь об'єм фільтру. Насичені маслом частини пінополіуретану ланцюговим елеватором 7 подають на віджимні барабан 8 і, звільнивши від маслоподібних і зважених речовин, знов подають у фільтр. Віджаті забруднення по збірному жолобу 9 відводять для подальшої переробки.

Такі фільтри доцільно застосовувати після попереднього очищення стоків в нафтовловлювачах. Очищену воду можна використовувати в технічному водопостачанні промислових підприємств.

3.3.3 Фізико-хімічні методи очищення стічних вод від нафтопродуктів

До фізико-хімічних методів очищення стічних вод від нафтопродуктів відносять флотацію, коагуляцію і сорбцію.

Флотація – процес молекулярного прилипання частинок забруднень до поверхні розподілу двох фаз (вода – повітря, вода – тверда речовина). Процес очищення нафтопродуктів флотацією полягає в утворенні системи "частинки забруднень – бульбашки повітря", що спливає на поверхню та утилізується. За принципом дії флотаційні установки класифікуються таким чином:

- флотація з механічним диспергуванням повітря,
- флотація з подачею повітря через пористі матеріали,
- електрофлотація,
- біологічна флотація.

Очищення стічних вод від нафтодомішок флотацією полягає в інтенсифікації процесу спливання нафтопродуктів при обволіканні їх частинок пухирцями повітря, що подається в стічну воду. В основі цього процесу лежить молекулярне злипання частинок масла і пухирців тонкодиспергованого у воді повітря. Утворення агрегатів «частинка - пухирці повітря» залежить від інтенсивності їх зіткнення один з одним, хімічної взаємодії речовин, що знаходяться у воді, надмірного тиску повітря в стічній воді і т.п. Залежно від способу утворення пухирців повітря розрізняють декілька видів флотації: напірну, пневматичну, пінну, хімічну, біологічну, електрофлотацію і т.д.

На рис. 3.16 представлена схема флотаційної пневматичної установки, призначеної для очищення стічних вод від нафтопродуктів, поверхнево-активних і органічних речовин, а також від зважених частинок малих розмірів.

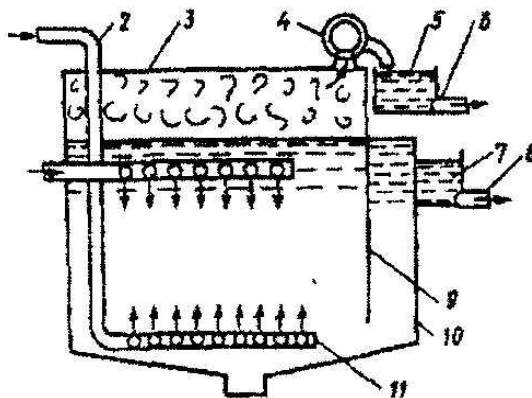


Рис. 3.16 Схема пневматичної флотаційної установки

Вихідна стічна вода по трубопроводу 1 і отвори в ньому рівномірно поступає у флотатор 10. Одночасно по трубопроводу 2 подається стисле повітря, яке через насадки 11 з пористого матеріалу у вигляді найдрібніших пухирців рівномірно розподіляється по перетину флотатора. В процесі спливання пухирці повітря обволікають частинки нафтопродуктів, поверхнево-активних речовин і дрібних твердих частинок, збільшуючи швидкість їх спливання. Піна, що утворюється таким чином, скуплюється між дзеркалом води і кришкою 3 флотатора, звідки вона відсмоктується відцентровим вентилятором 4 в пінозбірник 5 і через трубопровід 6 прямує на обробку піни і витягання з неї нафтопродуктів. В процесі вертикального руху стічної води у флотаторі кисень, що міститься в повітрі, окиснює органічні домішки, а при малій їх концентрації має місце насичення води киснем. Очищена таким чином стічна вода огинає вертикальну перегородку 9 і зливається в приймач 7 очищеної води, звідки по трубопроводу 8 подається для подальшої обробки.

В промисловості також використовують метод електрофлотації, переваги якого полягають в тому, що протікачі при електрофлотації електрохімічні окиснювально-відновні процеси забезпечують додаткове знезараження стічних вод. Крім того, використання алюмінієвих або залізних електродів обумовлює перехід іонів алюмінію або заліза в розчин, що сприяє коагуляції найдрібніших частинок забруднень, які містяться в стічній воді.

За електрофлотації видалення нафтопродуктів відбувається пухирцями газу, що утворюється при електролізі і піднімається до поверхні.

Для глибокого очищення води від нафтопродуктів, що знаходяться в тонкоемульгованому і розчиненому станах, поряд з іншими застосовується сорбційний метод. У широкому розумінні сорбція є процес поглинання речовин з того чи іншого середовища за допомогою інших речовин, званих поглиначами або сорбентами. Розрізняють три різновиди сорбції: адсорбцію, абсорбцію і хемосорбцію. При адсорбції поглинання здійснюється поверхнею твердого або рідкого сорбенту, при абсорбції – всією масою рідкого сорбенту, Сорбція (адсорбція, абсорбція), супроводжувана хімічним взаємодією сорбенту з поглинається речовиною, називається хемосорбцією. Для очищення води від нафтопродуктів основне практичне значення має адсорбція.

Сорбційний метод є практично універсальним методом очищення води, а застосування різноманітних матеріалів забезпечує простоту технологічного процесу. Основні вимоги до сорбентів є наступні:

- ефективність;
- відповідність екологічним нормам;
- простота, надійність у використанні;
- можливість регенерації і подальшого використання;
- низька вартість, доступність.

Доступність більшої частини носіїв (піску, вугілля, торфу, деревних обпилювань) дозволяє оцінити економічність даного методу.

Невеликі кількості вуглецевих сорбентів виготовляють з побутових і промислових відходів. Надзвичайно дешева сировина (старі шини, сільськогосподарські відходи) дозволяє одержувати сорбенти для однократного застосування шляхом карбонізації, подрібнювання, змішування з гіпсом, розчинним склом і водою, грануляції і сушіння. Карбонізовані сорбенти подрібнюють і додають при флотаційному очищенні стоків.

Відомий сорбент на основі дерев'яної тирси, котрий використовують для поглинання розлитої нафти та нафтопродуктів шляхом розпилення його на поверхні водоймищ. Недоліком цього сорбенту є його низька сорбційна ємність при поглинанні нафти та нафтопродуктів.

Відомий також сорбент для видалення нафти та нафтопродуктів із поверхні води на основі терморозширеного графіту. Недоліком даного сорбенту є швидка втрата сорбційних властивостей частинками графіту в процесі експлуатації за рахунок поглинання ними води.

Відомий сорбент для поглинання нафти та нафтопродуктів - гідрофобний спучений перліт. Недоліком даного сорбенту є складність технологічного процесу його отримання, а також недоцільність його використання у зв'язку з проблемами екологічного характеру.

Відомий також вуглецевий сорбент для поглинання плівки нафтопродуктів на воді на основі кам'яного вугілля.

Ефективними вуглецевими сорбентами є кокс і відходи його виробництва (напівкокс, пил, шлаки). Ємність таких сорбентів порівняно невелика, але низька вартість робить рентабельним їхнє використання. Для очищення води від нафтопродуктів використовують цементний порошок, тонко подрібнені деревні обпилювання, просочені парафінами шматочки синтетичних полімерів, відходи гірничодобувної промисловості.

У даний час одержання вуглецевих сорбентів частіше стали використовувати буре вугілля, що відрізняється відносно низьким виходом летких речовин і

мають пористу структуру, що при термічній обробці і активації служить базою для розвитку тонкої пористості і адсорбційної ємності. Значною мірою цим обумовлена і його висока реакційна здатність, що визначає низькі енерговитрати на його активацію. Продукти хімічної модифікації бурого вугілля мають не тільки іонообмінні, але й властивості фільтрантів та комплексоутворювачів, що підтверджує перевагу бурого вугілля перед багатьма іншими природними сорбентами. Сорбційні матеріали дозволяють здійснювати очищення природних і стічних вод на 65-80%.

Різноманітність сорбційних матеріалів, широка сировинна база і порівняно висока ефективність підтверджує необхідність проведення наукових досліджень в даній області з метою удосконалення нафтовмісних властивостей вже існуючих сорбентів і розробки нових сорбційних матеріалів.

3.3.4. Хімічне очищення стічних вод від нафтопродуктів.

У практиці знешкодження виробничих стічних вод в якості окислювачів використовують хлор, гіпохлорит кальцію і натрію, хлорне вапно, діоксид хлору, озон, технічний кисень і кисень повітря.

В процесі озонування поряд з окисленням органічних речовин відбувається знебарвлення, дезодорація та знезараження стічної води, а також насичення її киснем .

Продуктивність озонаторних установок і витрата електроенергії на отримання озону залежать від вмісту вологи у повітрі, що надходить в озонатор, його температури і концентрації кисню. Істотне значення при цьому мають конструкція озонатора і спосіб забезпечення контакту озоноповітряної суміші зі стічною водою.

3.3.5. Екстракційне очищення розчинених нафтопродуктів та їх похідних

Екстракційний метод широко застосовується для очищення стічних вод від органічних домішок, особливо коли концентрації цих домішок великі або коли речовина, що вилучається, є цінною.

Екстракція – типовий масообмінний процес. В ньому розчинена речовина розподіляється між стічною водою та екстрагентом до досягнення рівноваги, що характеризується законом рівноважного розподілу. Цей закон зазвичай виражають через коефіцієнт розподілу K_p :

$$K_p = C_e / C_v,$$

де C_e та C_v – відповідно концентрації розчиненої речовини в екстрагенті та воді.

Коефіцієнт розподілу залежить від багатьох факторів, зокрема температури, присутності домішок в екстрагенті та воді, природи речовини, що екстрагується.

На коефіцієнт розподілу впливає і рН стічної води. Наявність у стічній воді нейтральних солей (наприклад, NaCl, KCl та ін.) може здійснити висолюючу дію, тобто знижувати розчинність компоненту, що вилучається, і підвищувати ефективність екстракції. Введення у стічну воду речовин, що підвищують розчинність у воді компоненту, що вилучається (гідротропних речовин), таких як сечовина, гліцерин, ацетон, призводить до зниження ефективності процесу екстракції.

Варто мати на увазі, що в дійсності коефіцієнт розподілу часто відхиляється від величини, розрахованої за вищевказаним рівнянням. Це зумовлене тим, що в реальних системах мають місце різні взаємодії молекул розчиненої речовини одна з одною з утворенням димерів або з молекулою розчинника з утворенням молекулярних комплексів і т.д. До того ж екстрагент і стічна вода в певному ступені взаєморозчинні.

Для успішного протікання процесу екстракції екстрагент повинен володіти такими властивостями:

- мати добру екстрагуючу здатність по відношенню до речовини, що вилучається, тобто високий коефіцієнт розподілу (за величиною K_p судять про екстракційну здатність розчинників та доцільність його використання в кожному конкретному випадку);
- володіти певною селективністю – здатністю екстрагувати зі складної багатокomпонентної водяної системи одну або певну групу речовин;
- відрізнятися малою розчинністю у воді (з іншого боку, вода повинна мало розчинятися в екстрагенті);
- помітно відрізнятися густиною від густини води, що забезпечує швидке і повне розділення фаз;
- мати температуру кипіння, що значно відрізняється від температури кипіння речовини, яка екстрагується, що забезпечує легкість їх розділення;

- не взаємодіяти з речовиною, що екстрагується, матеріалом апаратури і не піддаватися помітному гідролізу;
- мати невелику питому теплоту випаровування і малу теплоємність, що дозволяє знизити витрати пари і охолоджуючої води;
- мати, по можливості, низьку вогнебезпечність, вибухонебезпечність та токсичність;
- мати низьку вартість і т.д.

Для екстракційного очищення стічних вод від нафтопродуктів і їх похідних застосовують, найчастіше, схеми багатоступінчатої протиточної екстракції та безперервної протиточної екстракції (рис. 3.17).

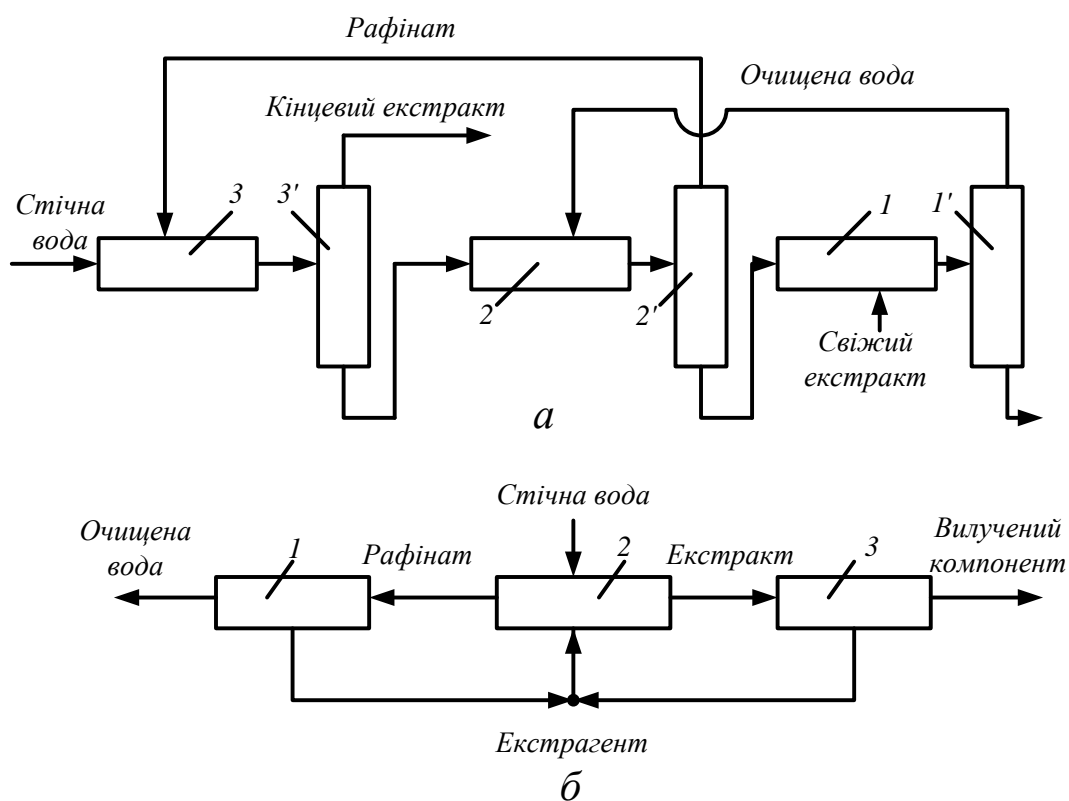


Рис. 3.17 Принципові схеми екстракційних установок: *а* – схема багатоступеневої протиточної екстракції: 1-3 – змішувачі; 1'-3' – відстійники; *б* – схема безперервної протиточної екстракції з регенерацією екстрагенту і рафінату: 1 – система для видалення екстрагенту із рафінату; 2 – колона; 3 – система для видалення екстрагенту із екстракту.

При екстракції за багатоступінчатою протиточною схемою стічна вода і екстрагент потрапляють з протилежних кінців установки, що складається з кількох рівнів, кожен з яких включає змішувач і відстійник (або центробіжний сепаратор). Стічна вода і екстрагент рухаються назустріч один одному. В ре-

зультаті очищена вода виходить з останнього рівня, а кінцевий екстракт – з першого рівня. На останньому рівні стічна вода, що містить невелику кількість домішки, яка вилучається, змішується зі свіжим екстрагентом, а на першому рівні вихідна стічна вода контактує з екстрагентом, що містить деяку кількість домішок. Завдяки цьому досягається велика рушійна сила процесу екстракції і висока ефективність очищення стічних вод.

При неперервній протиточній екстракції стічна вода (дисперсійне середовище) та краплі диспергованого екстрагенту (дисперсна фаза) рухаються назустріч одне одному, і домішки стічної води безперервно переходять у екстрагент. Розділення фаз відбувається на вході і на виході з апарату.

3.3.6. Очищення стічних нафтовмісних вод перегонкою та ректифікацією

На практиці для очищення стічних вод в залежності від вмісту складових нафтопродуктів використовують просту перегонку, перегонку в присутності водяної пари або інертних носіїв, азеотропну перегонку, ректифікацію і азеотропну перегонку.

Просту перегонку доцільно використовувати для очищення стічних вод від домішок, температури кипіння яких значно нижчі за температуру кипіння води (ацетон, метиловий спирт та інші). Просту перегонку, найчастіше, проводять на установці періодичної дії шляхом поступового випаровування стічної води, що знаходиться у перегонному кубі. Пари, що утворюються, конденсуються у конденсаторі-холодильнику, і дистилят поступає у приймач. Можливий також і неперервний метод простої перегонки. В цілому цим методом можна досягнути лише грубого розділення.

Для більш повного розділення суміші та отримання концентрованішого дистиляту перегонку проводять з дефлегмацією. Над перегонним кубом встановлюють дефлегматор, в якому пари частково конденсуються, причому з пари переважно конденсується вода (більш висококиплячий компонент). Зконцентрована фаза у вигляді флегми зливається у куб, а пара, збагачена низькокиплячим компонентом, попадає у конденсатор і збирається у вигляді дистиляту.

Перегонка у присутності водяної пари або іншого інертного носія відрізняється від простої перегонки тим, що гостра пара вводиться безпосередньо у стічну воду. Такий прийом спрощує конструкцію перегонних апаратів, знижує витрати тепла, знижує температуру кипіння суміші, що розділяється.

Для відгонки з стічної води домішок можуть використовуватись і інертні носії, наприклад, гази: повітря, азот, діоксид вуглецю, вуглеводневі гази. Використання цього методу доцільне для вилучення домішок, що мають високий тиск пари і, відповідно, низьку температуру кипіння, вміст яких у стічній воді невеликий (100-200 мг/л). Недоліком методу є складнощі, пов'язані із відділенням важкозріджуваного дистилляту від інертного носія.

Багато органічних речовин з водою утворюють азеотропні, тобто нероздільнокиплячі суміші. Азеотропні суміші, компоненти яких необмежено розчинні один в одному, називаються гомоазеотропними. Такі азеотропи, як правило, характеризуються мінімальною температурою кипіння. Якщо початкова концентрація суміші співпадає зі складом постійнокиплячого азеотропу, то при перегонці ніякого концентрування і тим більше розділення не буде. В стічних водах домішок, зазвичай, відносно небагато. Тобто, їх концентрація значно менша, ніж концентрація цього компонента в постійнокиплячій азеотропній суміші $C_{аз}$ ($C_{п} \ll C_{аз}$). У такому випадку поступове википання суміші призводить до збагачення рідкого залишку висококиплячим компонентом, тобто, водою.

Для повнішого вилучення домішок із стічних вод методом перегонки необхідно відганяти значну кількість води (5-10 % та більше). У випадку ж відгонки домішок, що утворюють з водою азеотропні суміші, та малий вміст компонентів, які відганяються, у стічних водах (значно менший, ніж концентрація у азеотропній суміші) зумовлює протікання процесу перегонки за закономірностями, що описують процес простої перегонки.

Ректифікація як метод очищення використовується для вилучення із стічних вод багатьох органічних домішок (бензолу, хлорбензолу, бутилацетату та інших).

Процес ректифікації здійснюється шляхом багаторазового контакту між нерівноважною рідкою та газоподібною фазами, що рухаються назустріч одна одній. При взаємодії фаз між ними відбувається масо- та теплообмін, зумовлені прагненням системи досягнути стану рівноваги. В результаті кожного контакту компоненти перерозподіляються між фазами: пара дещо збагачується низькокиплячим компонентом, а рідина – висококиплячим. Багаторазовий контакт приводить до того, що суміш розділяється практично на індивідуальні компоненти.

Ректифікація проводиться у колонах неперервної або періодичної дії. Внизу колони рідина кипить. Пара, що виходить, є практично майже чистим висо-

кокиплячим компонентом. Рухаючись угору, пара весь час збагачується низькокиплячим компонентом. На виході із колони пара стає майже чистим низькокиплячим компонентом. Вона конденсується, і частина конденсату повертається у колону на зрошення її – ця частина називається флегмою. Так створюється рідка фаза, яка рухається назустріч парі. Рухаючись униз, рідка фаза, контактуючи з парою, збагачується на висококиплячий компонент усе більше і більше. А на виході із колони, тобто у кубі, вона є практично чистим висококиплячим компонентом.

При азеотропній ректифікації використовується розділюючий компонент, який утворює з одним із компонентів стічної води азеотроп з мінімальною температурою кипіння. В результаті відганяється більш летка азеотропна суміш, а у кубовому залишку міститься практично чистий другий компонент. Прикладом такого методу може бути вилучення оцтової кислоти із водного розчину. При цьому розділюючим компонентом може бути етилацетат, бутилацетат, ди-хлоретан та інші.

Переваги методу – простота і ефективність; недолік – великі витрати тепла. Тому даний метод варто використовувати для очищення невеликих кількостей концентрованих стічних вод, які забруднені цінними домішками.

3.3.7 Мембранні методи очищення нафтовміщуючих стічних вод

Мембранні методи дозволяють створити систему очищення стоків, що працює при мінімальній витраті реагентів і забезпечує високий ступінь очищення по багатьох компонентах.

Мембранні методи застосовують для очищення стічних вод, що містять емульговані нафтопродукти. До цього типу стічних вод відносяться зливі стоки, відпрацьовані змащувально-охолоджуючі рідини; стоки автомиття, відпрацьовані миючі розчини ремонтних, гальванічних, фарбувальних і т.п. підприємств і цехів. Основна технологічна ідея очисних установок для цих стічних вод представлена на рис. 3.18.

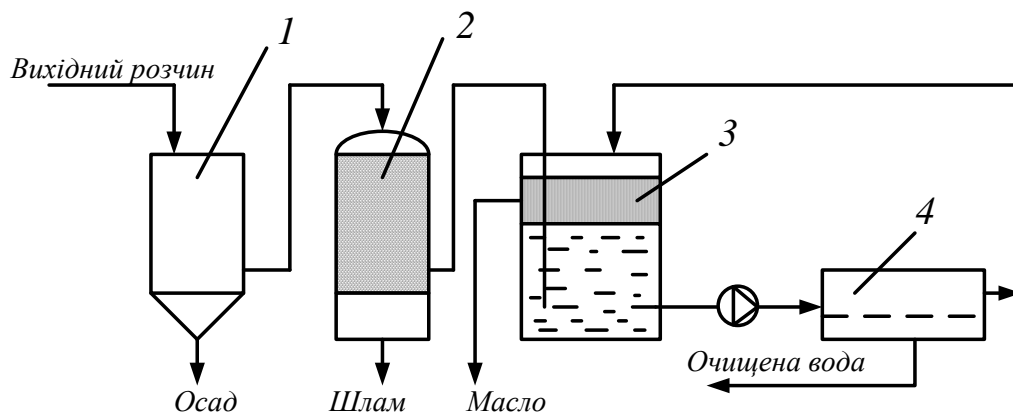


Рис. 3.18 Принципова технологічна схема очищення стічних вод, що містять масляні емульсії: 1 – відстійник; 2 – механічний фільтр; 3 – збіркороздільник; 4 – мембранний апарат

Часто в початкових стоках міститься грубозерниста тверда фаза – пісок, металеві і полімерні частинки. Вони віддаляються у відстійнику 1 у вигляді осаду, а рідка фаза поступає на механічний фільтр 2, де звільняється від зважених і колоїдних частинок твердих забруднень. Фільтрат поступає в збіркороздільник 3, звідки подається в мембранний апарат 4. При гарантованій високій лінійній швидкості рідини відбувається виділення пермеату, який може бути відправлений назад у виробництво, і повернення концентрату в збірку 3. У ньому поступово підвищується концентрація масла до стану, коли воно з емульсії переходить в суцільну фазу – шар нафтопродуктів на поверхні води. Цей шар віддаляється і звичайно поступає на спалювання.

3.4 Сучасні технології очищення ґрунтів від нафтопродуктів

Механічне очищення ґрунтів від нафтопродуктів. Нині поширене просте механічне видалення забруднених ґрунтів за допомогою різних машин і вивезення їх для захоронення чи знешкодження. Механічне перемішування з вібро-сепарацією використовують у шляхових машинних станціях на залізниці для очищення щебеневого баласту – верхньої частини залізничної колії від дрібної фракції та пилу, що містить солі важких металів. Для очищення ґрунту і щебеню від важких металів і нафтопродуктів механічне перемішування поєднують із промиванням водою. Фірма «RAIL-PRO» (Голландія) робить очищення промиванням водою щебеневого баласту залізничних колій від нафтопродуктів і важких металів після глибокого капітального ремонту залізничної колії. На заводі очищають до 95 % баласту Голландії і до 60 % баласту Данії. 12 % очищеного

баласту повертається в технологічний процес відновлення баластової призми, 70 % продають будівельним організаціям. Фракція розміром менш ніж 0,5 мм, що акумулює майже всі забруднення (нафтопродукти і солі важких металів), відправляється на полігон для захоронення.

Технологію механічного промивання ґрунтів водою розроблено фірмою «LARGI AG» (м. Франкфурт-на-Майні, Німеччина). Спочатку ґрунт подрібнюють у дробильній установці до розмірів частинок менш як 100 мм і разом з тонкою фракцією подають у промивний барабан, де за рахунок тертя й ударів частинок одна об одну нафтопродукти й солі важких металів переходять у рідину. Після розсіву промитого матеріалу грубодисперсну фракцію повторно промивають у барабані. Тонку фракцію ґрунту (10–30%) зневоднюють у гідроцикло-ни. Промивні води очищають у флотаторі й використовують знову. Продуктивність установки – 1 т ґрунту за годину.

Технології, засновані на хімічних методах знешкодження забруднених нафтопродуктами ґрунтів. Технологія оброблення забруднених ґрунтів реагентами (вапно, сульфат натрію, оксиди заліза, органічний вуглець). Ефективність очищення залежить від реакційної здатності реагенту й екотоксиканту. Водяний реагентний розчин змішують із ґрунтом і перемішують, у результаті виходить гідрофобний порошок. Перевага технології – у руйнуванні хлорованої органіки й нафтопродуктів та фіксації важких металів.

Загальна вада реагентних технологій – залежність ступеня знешкодження від ефективності перемішування й чистоти реагенту. Порошок, що утворюється, не має абсолютних гідрофобних властивостей, і якщо він опиняється в поровому просторі води, аборигенна мікрофлора поступово розкладає органічні речовини, які входять до складу порошку, що призводить до вторинного забруднення навколишнього природного середовища.

У технологіях хімічного окиснення екотоксикантів у ґрунті використовують такі окислювачі: кисень, повітря, озон, перекис водню й перманганат калію. Цю технологію найчастіше застосовують для очищення ґрунтів від хлорованих вуглеводнів (трихлоретилен, три-хлорамін, поліхлоретилен) у діапазоні концентрацій від 0,2 мкг/кг до 12 г/кг. Ефективність очищення ґрунту з вихідним вмістом трихлоретену 250 мг/кг досягає 74–79 % при обробці 3,6 і 7,3 %-ми розчинами перекису водню і понад 98 % – у разі застосування 1,5, 3,0 і 6,0 %-х розчинів перманганату калію.

Наведені технології хімічної іммобілізації (зв'язування) використовують,

крім того, для зв'язування важких металів, поліциклічних і ароматичних вуглеводнів, хлорорганіки. Вадю методу є нестійкість комозитів, що утворюються, до ґрунтової й атмосферної води. Унаслідок іммобілізації відбувається втрата нафтопродуктів як джерела енергії.

Технології, засновані на електрохімічних методах ліквідації забруднення нафтою. Технології, засновані на електрохімічних методах, використовують для знешкодження хлорованих вуглеводнів, фенолів і нафтопродуктів та знезараження ґрунту. При пропусканні електричного струму через ґрунти одночасно відбуваються електроліз води в поровому просторі, електрофлотаж, електрокоагуляція й електрохімічне окиснення. Ефективність окиснення фенолу – 70–92 %. Однак при цьому утворюється до 40 % продуктів неповного окиснення фенолу, щоправда, менш токсичних, ніж фенол. Ефективність знезараження – 95–99 %.

Японська фірма «ОБАЯСІ» розробила електрохімічну технологію очищення ґрунту території демонтованих хімічних підприємств для введення землі в господарський оборот. Технологія забезпечує високий ступінь очищення від токсичних органічних речовин до 25 найменувань. Для очищення ділянки площею 15 м² потрібне оброблення постійним струмом напругою 50 В із загальною витратою електроенергії 5 кВт.

Технології електрокінетичного оброблення застосовують для очищення глинистих і суглинкових ґрунтів за повної чи неповної водонасиченості. У перенесенні забруднень у ґрунтах під дією постійного електричного поля основну роль відіграють процеси електроосмосу й електрофорезу. Електрокінетичні технології застосовують для очищення ґрунтів від важких металів, ціанідів, хлорорганіки, нафти й нафтопродуктів. Перевагою електрокінетичної технології є високий ступінь контролю й керування процесом очищення завдяки тому, що забруднення переміщуються вздовж силових ліній електричного поля, розподіл яких визначається розташуванням електродів, зі швидкістю, що залежить від напруженості поля. Вихідні концентрації екоотоксикантів можуть бути знижені з 10–50 мг/кг до 1–10 мг/кг.

Інший пристрій для очищення капілярно-пористого середовища (Патент RU 2100485) включає електроди – анод і катод, до яких підключене джерело постійного струму, місткість для очищаючої рідини, як яка використовується розчин нафтоокиснюючих мікроорганізмів. Пристрій може мати місткість для середовища, що очищається, в якому розташовуються горизонтально анод над

катодом, виконані перфорованими, а колектор утворений днищем корпусу і розміщеним над ним катодом. Використання даного пристрою забезпечує ефективне очищення капілярно-пористого середовища, забрудненої середніми і легкими фракціями нафти.

Пристрій для очищення капілярно-пористого середовища, включає: введені в середовище, що очищається, електроди аноди і катод, до яких підключене джерело постійного струму, місткість для очищаючої рідини з розподільною системою, виведеною в зону очищення капілярно-пористого середовища, і колектор для збору рідини, що виділяється у катода. Колектор сполучений за допомогою магістралі з розподільною системою, виведеною в зону очищення капілярно-пористого середовища, при цьому місткість для очищаючої рідини містить розчин нафтоокислюючих мікроорганізмів. Магістраль, що сполучає колектор для збору рідини, що виділяється у катода, з розподільною системою, виведеною в зону очищення, може містити фільтр. Електроди можуть бути виконані у вигляді горизонтальних перфорованих пластин, розміщених у відкритому зверху корпусі, анод розташований над катодом, катод розміщений над днищем корпусу, при цьому колектор для збору рідини, що виділяється у катода, утворений між катодом і днищем корпусу.

3.5 Перспективи використання біологічних методів очищення нафтових забруднень

Останнім часом у світовій практиці біологічний метод очищення нафтових забруднень, заснований на застосуванні мікроорганізмів деструкторів нафти і нафтопродуктів, стає пріоритетним при будь-яких кількостях і масштабах забруднення, як найбільш дешевий (не вимагає значних капітальних і експлуатаційних витрат, реагентів, утилізації сорбентів або фільтруючого матеріалу), ефективний спосіб очищення (дозволяє досягати високу ступінь очистки) і нешкідливий (не призводить до утворення вторинних відходів, як при сорбційному методі).

Технології біологічного знешкодження органічних екоотоксикантів ґрунтуються на активації аборигенної мікрофлори чи внесенні в ґрунт певних культур мікроорганізмів, створенні оптимального середовища для розвитку мікроорганізмів. Відомий спосіб очистки підсланцевих стічних вод від нафтопродуктів шляхом введення в культуральну рідину вуглеводородоокислюючих мікроорганізмів у вигляді асоціації, яка складена з культур *Rhodococcus erythrolis*

ВКПМ В-3078, *Rhodococcus luteus* ВКПМ В-3077 і *Micrococcus flavus* ВКПМ В-3079 для більш глибокого окислення нафтопродуктів.

Найпростішими способами активації мікрофлори є механічні розпушування, оранка, дискування. Необхідною умовою розмноження мікроорганізмів є створення оптимального температурного діапазону. Для прискорення міграції мікроорганізмів в останні роки використовують електрокінетичну активацію біодеградації. Ультразвук також сприяє прискоренню біодеградації екоотоксикантів.

Іншим поширеним способом біоактивації є аерація, чи продування, ґрунту повітрям. Ефективність біорозкладання летких вуглеводнів, дизельного палива та інших подібних забруднювачів становить 45–94%. Вартість оброблення ґрунту не перевищує 13–20 дол. США за 1 м³.

Необхідною умовою біодеградації нафтових забруднень є внесення мінеральних добрив. Ідеальним для біорозкладання є середовище з нейтральною кислотністю. Для нейтралізації лужних ґрунтів вносять гіпс, для нейтралізації кислих ґрунтів – вапно.

Одним з методів, що забезпечують диспергування нафтових забруднень і поліпшують контакт із мікроорганізмами, є внесення поверхнево активних речовин (ПАР), що вимивають із ґрунтів нафтопродукти разом з водою. Поєднання застосування ПАР з унесенням мінеральних добрив прискорює біодеструкцію.

Внесення культур мікроорганізмів використовується тільки в разі аварійних забруднень чи за відсутності розвинутого природного біоценозу. Однак іноді відбувається виродження мікроорганізмів до досягнення необхідного рівня очищення, а також їх застосування може порушувати природні біоценози.

Технології біопоглинання використовують здатність бобових і трав поглинати і сприяти біодеградації нафти. З цією метою вирощують сорго, кормовий горох, люцерну, буркун, ячмінь і овес. Існує ймовірність зниження забруднення ґрунту завдяки життєдіяльності дощових черв'яків. Біотехнології мають ряд недоліків. Біодеструкція – досить повільний процес, крім того, внаслідок гниття біомаси виникає вторинне забруднення навколишнього середовища через виділення аміаку, сірководню. Виділяється також значна кількість вуглекислого газу, що викликає парниковий ефект, безповоротно розсіюється тепла енергія.

Дослідження трансформації нафтопродуктів, що потрапили у ґрунт в ре-

зультаті розливів або витоків в місцях зберігання або транспортування, дає можливість проаналізувати механізми самоочищення і відновлення ґрунтів, з метою розробки технічних та хімічних засобів інтенсифікації процесів природного очищення ґрунту. Такий шлях нейтралізації забруднення є пріоритетним, оскільки не суперечить природному функціонуванню екосистеми, а також не призводить до неочікуваних наслідків, пов'язаних з внесенням чужорідних речовин та застосуванням деструктивних методик. Знання стадій трансформації нафти і нафтопродуктів дозволяє також визначити давність забруднення і терміни відновлення ґрунтів, підвищити ефективність контролю за забрудненням середовища нафтопродуктами.

Дослідження, що проводяться багатьма авторами, дозволяють виділити загальні етапи трансформації нафтопродуктів:

- фізико-хімічне і частково мікробіологічне руйнування аліфатичних вуглеводнів
- мікробіологічне руйнування низькомолекулярних структур різних класів, новоутворення смолянистих речовин.
- трансформація високомолекулярних сполук - смол, асфальтенів, поліциклічних вуглеводнів.

Відповідно до етапів біодеградації відбувається регенерація біоценозів. Процеси йдуть різними темпами на різних ярусах екосистем. Значно повільніше, ніж мікрофлора і рослинний покрив, формується сапрофітний комплекс тварин. Повної зворотності процесу, як правило, не спостерігається. Найсильніший спалах мікробіологічної активності припадає на другий етап біодеградації нафтопродуктів. При подальшому зниженні чисельності всіх груп мікроорганізмів до контрольних значень, чисельність організмів, що окислюють вуглеводні на довгий час залишається аномально високою.

На фоні загального зниження концентрації нафтопродукту у ґрунті, зниження вмісту його групових компонентів відбувається нерівномірно. Швидше за інші компоненти зменшується відносний і абсолютний вміст метаново-нафтової фракції. Одночасно в нафті збільшується вміст смолянистих речовин, за рахунок зменшення частки інших компонентів і більш високої стійкості смол.

Дослідження зміни складу окремих компонентів нафтопродуктів в ході трансформації показали, що вже в перші три місяці помітні ознаки мікробіологічної дії на метанонафтовою фракцію. Спостереження також показують, що

під час інкубації нафтопродуктів у ґрунті відбувається поступове зниження поліциклічних ароматичних вуглеводнів. Найбільш швидко знижується вміст вуглеводнів з меншою кількістю ядер в структурі: нафталіну, бензфлуоренів, фенантренів, хризенів.

Слід відмітити, що вивченню трансформації всієї системи сполук, що входять до складу нафтопродуктів, приділяється недостатньо уваги. Швидкість розкладання нафти за даними різних авторів розрізняється в п'ять і більше разів. Відновлення первинної продуктивності земель при активній рекультивації відбувалося в одних випадках протягом року, в інших - розтягується від декількох років до 12 і більше. Ці відмінності пояснюються різними ґрунтово-кліматичними умовами, в яких проводилися спостереження.

Очевидно, що розробити єдині рекомендації по захисту і рекультивації земель, порушених при транспортуванні, здобичі і переробці нафтопродуктів для всіх районів країни неможливо. Щоб зробити ці заходи найбільш ефективними, їх необхідно прив'язувати до ландшафтного районування території країни. Одержати такі дані можна шляхом постановки спеціальних експериментів на природних моделях, які дозволять побудувати імітаційні математичні конструкції для прогнозування наслідків забруднення ґрунту нафтопродуктами і суміжних середовищ нафтопродуктами оцінки ефективності природних процесів самоочищення та планування засобів їх підсилення.

Для очищення поверхні водних об'єктів від нафтопродуктів також використовують біологічні методи очистки.

Тут намічаються, принаймні, три основні напрямки пошуків. Перш за все, це очистка за допомогою рослин, котрі засвоюють деякі забруднювачі, що містяться у воді, в тому числі і вуглеводні. Застосування цього методу принципово можливе для біологічної нейтралізації нафтовмісних, наприклад, баластних вод в акваторіях портів.

Другий напрямок включає пошук, дослідження живих істот, здатних уловлювати і переробляти забруднювачі води, в першу чергу вуглеводні. В цьому плані найбільшою увагою біологів користуються молюски, і зокрема мідії. Вивчення процесів їх життєдіяльності показало, що молюски виконують велику роботу по фільтруванню води. Так, крупний молюск може пропустити через себе 70 л води за добу. Проблема полягає в тому, щоб знайти такі види молюсків та інших живих істот і цілеспрямовано їх використовувати для очищення

води від забруднювачів. Одним з таких можливих молюсків-санітарів вважають дрейсену, котра мешкає в Московському морі.

Третій напрямок – пошук бактерій, які в умовах річки або моря могли б швидко розмножуватися на вуглеводнях, плаваючих у воді (і розчинених в них), і перероблювати їх у корисні або нейтральні для гідросфери речовини.

Контрольні запитання і завдання для самостійної роботи до розділу 3

1. Проаналізуйте способи утилізації нафтошламів
2. Які існують термічні та термокаталітичні методи утилізації нафтошламів, нафтових відходів та нафтовмісних викидів?
3. Охарактеризуйте фізичні та хімічні методи утилізації нафтошламів.
4. Які існують методи утилізації нафтових відходів?
5. Порівняйте особливості термічних та термокаталітичних методів знешкодження викидів, що містять нафтопродукти.
6. Які недоліки та переваги рекуперативних способів очищення викидів від нафтопродуктів?
7. Проаналізуйте джерела та склад нафтовмісних стічних вод, які утворюються на промислових підприємствах.
8. Порівняйте способи очищення стічних вод, забруднених нафтопродуктами.
9. Які існують технології очищення та відновлення ґрунтів?
10. Охарактеризуйте етапи трансформації нафтопродуктів.

РОЗДІЛ 4. МЕТОДИЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ ДО ПРОЕКТУВАННЯ АПАРАТІВ ЗАХИСТУ БІОСФЕРИ ВІД НАФТОПРОДУКТІВ

4.1 Розрахунок термокаталітичних реакторів для очищення викидів від нафтопродуктів

4.1.1 Теоретичні засади процесу та методика розрахунку

Каталітичне очищення газових викидів – це каталітичний процес, в результаті якого домішки, що містяться в газі, що очищається, перетворюються на нешкідливі речовини або речовини, що легко видаляються на подальших стадіях очищення.

Його звичайно застосовують для очищення низькоконцентрованих газових викидів. Низька концентрація органічних речовин в газі (менше 10 г/м^3) робить економічно недоцільним уловлювання їх сорбційними методами і повернення у виробництво. Це особливо справедливо, якщо в газовому викиді міститься не індивідуальна речовина, а суміш речовин. В цьому випадку для повернення у виробництво уловлених речовин необхідно їх розділити, що приведе до значного підвищення собівартості цих речовин.

Термічне окислення пари органічних речовин до діоксиду вуглецю і води відбувається при температурі $800 - 1200^\circ\text{C}$ і при їх низькій концентрації вимагає значної додаткової витрати палива. Використання каталізатора дозволяє провести глибоке окислення органічних речовин при температурі $250 - 500^\circ\text{C}$ і, отже, значно понизити витрату енергії на нагрів газу.

Обмеженням для застосування каталітичного методу служить наявність в газовому викиді каталітичних отрут – речовин, що знижують активність каталізатора. Крім того, пил, що міститься в газі, що очищається, осідає в шарі каталізатора, що приводить до збільшення його гідравлічного опору, до забивання пір каталізатора. Вважається, що концентрація пилу в газі, що йде на каталітичне очищення, не повинна перевищувати 5 мг/м^3 .

Глибоким окисленням органічних речовин називають процес, в результаті якого органічна речовина окислюється до діоксиду вуглецю і води.

Каталітичне перетворення органічної речовини в продукти глибокого окислення, як і будь-який інший гетерогенно-каталітичний процес, включає як основні стадії:

- дифузію початкових реагентів з ядра газового потоку до поверхні гранул каталізатора (зовнішня дифузія);
- дифузію цих речовин в глиб зерен каталізатора (внутрішня дифузія);
- адсорбцію реагентів поверхнею каталізатора, хімічну реакцію на поверхні каталізатора, десорбцію продуктів реакції;
- перенесення продуктів реакції до зовнішньої поверхні гранул каталізатора (внутрішня дифузія);
- перенесення продуктів реакції від поверхні в ядро газового потоку (зовнішня дифузія).

Швидкість процесу і його закономірності визначаються швидкістю найбільш повільної, лімітуючої його стадії.

У зв'язку з цим розмежовують наступні області протікання каталітичного процесу, вказані нижче.

Кінетична область, в якій швидкість процесу визначає хімічна реакція на поверхні каталізатора. Найчастіше процес глибокого окислення органічних речовин в кінетичній області з достатньою для практики точністю описується рівнянням першого порядку:

$$u = kC = kC_0(1 - x), \quad (4.1)$$

- де C_0 – початкова концентрація окиснювальної речовини, моль/м³;
 C – поточна концентрація окиснювальної речовини в потоці, моль/м³;
 x – ступінь перетворення окиснювальної речовини;
 k – константа швидкості реакції.

$$k = k_0 \exp\left[-\frac{E}{RT}\right], \quad (4.2)$$

- де k_0 – передекспоненціальний множник;
 E – енергія активації, Дж/моль;
 R – універсальна газова постійна, рівна 8,31 Дж/моль К;
 T – температура, К.

Енергія активації для різних каталізаторів і окиснювальних речовин змінюється в широкому інтервалі, приблизно від 50 до 150 кДж/моль.

Внутрішньодифузійна область, в якій швидкість процесу визначає перенесення реагуючих речовин в глиб зерна каталізатора. У цій області завдяки гальмуючому впливу процесів перенесення спостережуване значення енергії активації зменшується в два рази в порівнянні із значенням її в кінетичній області.

Зовнішньодифузійна область, в якій швидкість процесу визначається швидкістю підведення реагуючих речовин з ядра газового потоку до зовнішньої поверхні зерен каталізатора:

$$u = a\beta(C - C_s), \quad (4.3)$$

де a – питома доступна поверхня каталізатора, $\text{м}^2/\text{м}^3$;

β – коефіцієнт масовіддачі, $\text{м}/\text{с}$;

C_s – концентрація окислюваної речовини у зовнішньої поверхні зерна каталізатора, $\text{моль}/\text{м}^3$.

Якщо $C \gg C_s$, то рівняння (4.3) можна спростити:

$$u = a\beta C. \quad (4.4)$$

Коефіцієнт масовіддачі у меншій мірі залежить від температури, ніж константа швидкості реакції:

$$\beta = \beta_0 \left(\frac{T}{T_0}\right)^{1,3}, \quad (4.5)$$

де β_0, β – коефіцієнти масовіддачі при температурі T_0 ($T_0 = 273 \text{ K}$) і T , відповідно.

Процеси каталітичного очищення газів можуть здійснюватися у всіх кінетичних областях. Але найчастіше вони протікають у зовнішньодифузійній області.

Метою технологічного розрахунку є визначення основних розмірів шару каталізаторів при оптимальних параметрах каталітичного очищення.

Методика розрахунку залежить від області, в якій протікає каталітичне очищення.

Якщо процес каталітичного очищення газу протікає в кінетичній області, то для адіабатичного реактора в першому наближенні можна записати:

$$u = c_0 \frac{dx}{d\tau} = k_0 \exp\left[-\frac{E}{RT}\right] c_0 (1-x), \quad (4.6)$$

$$T = T_n + \frac{\Delta H}{\rho c_p} c, \quad (4.7)$$

де c_0 – початкова концентрація домішки в газі, моль/м³;
 ΔH – теплота згорання окиснювальної речовини, Дж/моль;
 ρ – густина газу, що очищається, кг/м³;
 c_p – теплоємність газу, що очищається, Дж/кг·К;
 T_n – температура газу на вході в шар каталізатора, К.
 З рівнянь (4.6) і (4.7) витікає, що час контакту дорівнює:

$$\tau = \int_0^x \frac{dx}{k_0 \exp\left[-\frac{E}{R\left(T_n + \frac{\Delta H}{\rho c_0} c_0 x\right)}\right] (1-x)}, \quad (4.8)$$

Рівняння (4.8) вирішують числовими методом, проте можливі випадки, коли його можна вирішити аналітично.

При низькій концентрації окиснювальних органічних речовин розрахунок часу контакту можна вести за середній температурі шару:

$$T_{cp} = \frac{2T_n + \frac{\Delta H}{c_p \rho} c_0 x}{2} \quad (4.9)$$

$$\tau = \int_0^x \frac{dx}{k_{cp} (1-x)} = \frac{1}{k_{cp}} \cdot \ln \frac{1}{1-x}. \quad (4.10)$$

Об'єм каталізатора

$$V = \frac{V_0 \tau}{3600}, \quad (4.11)$$

де V_0 – об'ємна витрата газу, що очищається, за нормальних умов, м³/годину.

Необхідна поверхня фільтрації, тобто площа перетину шару перпендикулярного напрямку руху газового потоку:

$$F = \frac{V_0}{3600 v_0}, \quad (4.12)$$

де v_0 – фіктивна лінійна швидкість газу за нормальних умов, тобто швидкість фільтрації, віднесена до повної поверхні фільтрації, м/с. Рекомендовані значення v_0 наведені в табл. 4.1.

Таблиця 4.1 – Рекомендовані величини лінійної швидкості газу

Еквівалентний діаметр каналів каталізатору, м	Порізність шару		
	0,35	0,40	0,45
Допустимий гідравлічний опір шару 2000 Па			
0,001	0,4-0,5	0,5-0,6	0,8-0,9
0,002	0,5-0,6	0,6-0,7	0,9-1,05
0,003	0,6-0,7	0,7-0,8	1,0-1,2
Допустимий гідравлічний опір шару 1000 Па			
0,001	0,3-0,4	0,35-0,45	0,5-0,6
0,002	0,35-0,45	0,4-0,5	0,6-0,7
0,003	0,4-0,5	0,45-0,55	0,7-0,8
Допустимий гідравлічний опір шару 600 Па			
0,001	0,25-0,3	0,3-0,35	0,4-0,45
0,002	0,3-0,35	0,35-0,4	0,45-0,55
0,003	0,35-0,4	0,4-0,45	0,5-0,6

Із збільшенням робочої температури на кожні 50°C швидкість газу слід зменшувати на 0,025 м/с порівняно з рекомендованою величиною.

Розрахункова висота каталізатору:

$$h_p = \frac{V_k}{F}, \quad (4.13)$$

Для компенсації впливу нерівномірності газорозподілу по фільтруючій поверхні робочу товщину шару каталізатора необхідно збільшити в 1,25 – 1,45 рази, а за наявності в газовому викиді пилу смолянистих з'єднань, що коксується, каталітичних отрут – в 1,5 – 1,8 рази.

Поверхня фільтрації для найбільш поширеного варіанту розміщення каталізатора – в кільцевих корзинах – розраховується за середнім діаметром.

Якщо процес каталітичного очищення газу протікає у зовнішньодифузійній області, то із-за незначної залежності коефіцієнта масовіддачі від температури, розрахунок часу контакту можна вести на середню температуру шару. З рівнянь (4.4) і (4.7) витікає, що

$$\tau = \frac{c}{\beta\alpha} \ln \frac{1}{1-x}, \quad (4.14)$$

Коефіцієнт масовіддачі за нормальних умов розраховують зп формулою

$$\beta_0 = \frac{0,395 D_0^{0,67} v_0^{0,64}}{\varepsilon^{0,64} v_0^{0,31} d_e^{0,36}}, \quad (4.15)$$

де D_0 – коефіцієнт дифузії домішки в газі при 0°C, м²/с;

ε – порозність шару каталізатора, м³/м³;

ν – коефіцієнт кінематичної в'язкості газу при нормальній температурі, м²/с;

d_e – еквівалентний діаметр каналів, утворених частинками каталізатора, м.

$$d_e = \frac{4\varepsilon}{a_0(1-\varepsilon)}, \quad (4.16)$$

де a_0 – питома поверхня шару частинок, $\text{м}^2/\text{м}^3$.

Для сферичних частинок:

$$a_0 = \frac{6}{d}, \quad (4.17)$$

Для циліндрових частинок:

$$a_0 = \frac{6}{d} \left(\frac{2}{3} + \frac{1}{3} \frac{d}{l} \right), \quad (4.18)$$

де d – діаметр частинки, м;

l – висота циліндра, м.

Питома доступна поверхня каталізатора:

$$a = a_0 \Phi, \quad (4.19)$$

де Φ – коефіцієнт форми зерна, що враховує нерівнодоступність поверхні зерна потоку, що обдувається.

Після визначення часу контакту подальший розрахунок співпадає з викладеним вище.

На перший погляд, при протіканні процесу у зовнішньодифузійній області активність каталізатора не має значення. Насправді, чим вища активність каталізатору, тим нижча температура, при якій процес переходить у зовнішньодифузійну область.

Якщо процес на даному каталізаторі йде у зовнішньодифузійній області, то подальше підвищення активності каталізатора не має сенсу.

Коефіцієнт дифузії домішки в повітрі за нормальних умов визначають за формулою Джіліленда:

$$D_0 = \frac{986 \cdot T_0^{1,75}}{P_0 \left(V_A^{1/3} + V_B^{1/3} \right)^2} \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}} \quad (4.20)$$

де M_A, M_B – молярні маси домішки і повітря ($M_B=29$);

V_A, V_B – молярні об'єми домішки і повітря ($V_B=20,1$).

Молярний об'єм речовини рівний сумі атомних об'ємів. Атомний об'єм водню рівний 1,98, кисню – 5,48, вуглецю – 16,50. Для ароматичного з'єднання з одержаної суми потрібно відняти 20. Розраховані за формулою Джіліленда коефіцієнти дифузії приведені в таблиці 4.2.

Таблиця 4.2 – Розраховані значення коефіцієнтів дифузії

Речовина	$D_0 \cdot 10^6, \text{ м}^2/\text{с}$	Хімічна формула	Теплота згорання	
			кДж/моль	кДж/кг
Ацетон	8,9	C_3H_6O	1790	31964
Бензол	7,5	C_6H_6	3301	42320
Ксилол	6,2	C_8H_{10}	4552	42943
Стирол	7,2	C_8H_8	4441	42702
Толуол	6,8	C_7H_8	3910	42500
Оцетова кислота	9,8	$C_2H_4O_2$	874	14567
Фенол	7,2	C_6H_6O	3063	32585
Формальдегід	14,5	CH_2O	563	18767

4.1.2 Приклад розрахунку реактору

Вихідні дані: газовий викид потужністю $12500 \text{ м}^3/\text{годину}$ містить фенол в кількості $1,25 \text{ г/м}^3$. Необхідний ступінь очищення $0,98$. Передбачається використовувати алюмоплатиновий каталізатор АП-56. Зерна каталізатора циліндрової форми $d = 0,003 \text{ м}$, $l = 0,005 \text{ м}$. Порізність шару каталізатора – $0,375 \text{ м}^3/\text{м}^3$. Гідрравлічний опір шару, що допускається, 2000 Па . Встановлено, що оптимальна температура на вході в шар каталізатора – 520 К . Процес протікає у зовнішньодифузійній області. Визначити геометричні розміри корзини з каталізатором кільцевого типу.

Розв'язання.

1. Оскільки коефіцієнт масовіддачі мало змінюється при зміні температури, то розрахунок ведеться на середню температуру шару каталізатора:

$$T_{\text{ср}} = T_n + \frac{1}{2} \frac{\Delta H}{\rho c_p} c_0 x = 520 + \frac{1}{2} \cdot \frac{32,585 \cdot 10^6}{1,29 \cdot 1048} \cdot 1,25 \cdot 10^{-3} \cdot 0,98 = 635 \text{ К.}$$

2. Питома поверхня шару каталізатора АП-56:

$$a_0 = \frac{6}{d} \left(\frac{2}{3} + \frac{1}{3} \frac{d}{l} \right) = \frac{6}{0,003} \cdot \left(\frac{2}{3} + \frac{1}{3} \cdot \frac{0,003}{0,005} \right) = 1733 \text{ м}^2/\text{м}^3.$$

3. Еквівалентний діаметр каналів шару:

$$d_{\text{в}} = \frac{4\varepsilon}{a_0(1-\varepsilon)} = \frac{4 \cdot 0,375}{1733 \cdot (1-0,375)} = 0,001385 \text{ м}.$$

4. Розрахуємо коефіцієнт масовіддачі при температурі 273 К. Кінематичний коефіцієнт в'язкості повітря при 273 К (ν_0) дорівнює $13,3 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$, коефіцієнт дифузії фенолу в повітрі (см. табл. 4.2) – $7,2 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$. Рекомендована величина швидкості фільтрації (см. табл. 4.1) – $0,5 \text{ м/с}$.

$$\beta_0 = \frac{0,395(7,2 \cdot 10^{-6})^{0,67} \cdot 0,5^{0,64}}{0,375^{0,64}(13,3 \cdot 10^{-6})^{0,31}(1,385 \cdot 10^{-3})^{0,36}} = 0,059 \text{ м/с}.$$

5. Коефіцієнт масопередачі при робочій температурі:

$$\beta = \beta_0 \left(\frac{T}{T_0} \right)^{1,3} = 0,059 \left(\frac{535}{273} \right)^{1,3} = 0,14 \text{ м/с}.$$

6. Для визначення питомої доступної поверхні каталізатора визначимо коефіцієнт форми:

$$\Phi = \frac{3dl}{2 \left(l + \frac{d}{2} \right) \left(\frac{3}{2} d^2 l \right)^{1/3}} = \frac{3 \cdot 0,003 \cdot 0,005}{2 \left(0,005 + \frac{0,003}{2} \right) \left(\frac{3}{2} 0,003^2 \cdot 0,005 \right)^{1/3}} = 0,85$$

Тоді питома доступна поверхня:

$$a = a_0 \Phi = 1733 \cdot 0,85 = 1473 \text{ м}^2.$$

7. Час контакту:

$$\tau = \frac{c}{\beta \alpha} \ln \frac{1}{1-x} = \frac{1}{0,14 \cdot 1473} \ln \frac{1}{1-0,98} = 0,019 \text{ с}.$$

8. Об'єм каталізатора:

$$V = \frac{V_2 \cdot \tau}{3600} = \frac{12500 \cdot 0,019}{3600} = 0,066 \text{ м}^3.$$

9. Необхідна поверхня фільтрації:

$$F = \frac{V_{\bar{a}}}{3600 \nu_0} = \frac{12500}{3600 \cdot 0,05} = 6,94 \text{ м}^2.$$

10. Розрахункова висота шару каталізатора:

$$h_p = \frac{V_k}{F} = \frac{0,066}{6,94} = 0,0095 \text{ м}.$$

Для компенсації впливу нерівномірності газорозподілу по фільтруючій поверхні збільшимо її в 1,4 рази. Тоді робоча висота шару

$$h = 1,4h_p = 1,4 \cdot 0,0095 = 0,013 \text{ м.}$$

Проте забезпечити висоту шару менше 0,1 м з рівномірним розподілом гідравлічного опору за всією площею фільтрації технічно не можливо. Тому приймаємо висоту шару рівної 0,1 м.

11. Рекомендоване співвідношення висоти корзини для каталізатора до її середнього діаметру H/D_{cp} складає 1,5–3. Приймаємо $H/D_{\text{cp}} = 2$. Тодв:

$$F = \pi D_{\text{cp}} H = \pi 2 D_{\text{cp}}^2,$$

$$D_{\text{cp}} = \sqrt{\frac{F}{2\pi}} = 1,05 \text{ м.}$$

12. Висота корзини:

$$H = 2D_{\text{cp}} = 2 \cdot 1,05 = 2,1 \text{ м.}$$

Внутрішній діаметр корзини:

$$D_{\text{вн}} = D_{\text{cp}} - h = 1,05 - 0,1 = 0,95 \text{ м.}$$

Зовнішній діаметр корзини:

$$D_{\text{зов}} = D_{\text{cp}} + h = 1,05 + 0,1 = 1,15 \text{ м.}$$

4.2 Напрямки утилізації та регенерації індустриальних масел

4.2.1 Теоретичні засади процесу та методика розрахунку устаткування регенерації

Основну частину нафтових відходів, що утворюються на промислових і транспортних підприємствах, складають змащувальні масла і консистентні мастила.

Масла застосовуються для зменшення тертя у всіх рухомих частинах і відведення від них тепло. Залежно від призначення їх підрозділяють на індустриальні, моторні, турбінні, компресорні, циліндрові, трансмісійні, трансформаторні і т.д.

Щорічна маса масловміщуючих відходів, що утворюються в світі, оцінюється в 40 млн. т, або 60% всіх втрат нафтопродуктів. Джерелом їх є експлуатація транспортних засобів, верстатів, промислового і енергетичного устаткування, технологічні процеси, випадкові розливи, витоки з резервуарів зберігання і т. д. Збирається не більше 20 млн. т відходів мастил щорічно, а переробляється близько 2 млн. т, або близько 10% від їх виходу. Відпрацьовані масла, що не утилізували, завдають помітного збитку навколишньому середовищу, отруюючи воду, повітря і ґрунт. Деякі з них володіють канцерогенними властивостями і тривалий час не розпадаються в природних умовах.

В той же час відпрацьовані масла є сировиною для виробництва вторинних матеріалів. Вихід якісних масел з відпрацьованих складає 60-80%, а при переробці нафти він не перевищує 10%. Проте вартість регенованих масел дорожче одержаних з первинної сировини. Тому у ряді випадків держави зобов'язують постачальників масел використовувати в їх складі до 15% регенованих продуктів.

У країнах ЄС встановлений жорсткий контроль за накопиченням, транспортуванням і утилізацією відпрацьованих масел. Всі ці види діяльності ліцензуються. У нашій країні збір і утилізація масляних відходів ведуться з 1930 р. До початку 80-х рр. їх щорічний збір досяг 1700 тис. т при загальному об'ємі споживання масел 7800 тис. т. Проте ступінь переробки відходів складав тільки 260 тис. т/рік, або 3 % від використаного продукту. Останніми роками збір і утилізація відпрацьованих масел істотно знизилися (у 1994 р. збір не перевищив 470 тис. т).

Виділяють декілька напрямів скорочення виходу масловідходів:

- заходи щодо зменшення викидів і витоків маслопродуктов на всіх стадіях виробництва;
- удосконалення технології виробництва з метою виключення або різкого зниження використання маслопродуктов;
- утилізація маслоотходів індустріальними методами.

Проте, основним напрямом зниження кількості маслових відходів є їх переробка із застосуванням технологій утилізації, заснованих на фізичних, фізико-хімічних і хімічних процесах і полягає в обробці масла з метою видалення з нього продуктів старіння і забруднення. Зазвичай в технологічному процесі регенерації масел дотримується наступна послідовність методів:

- механічний, для видалення з масла вільної води і твердих забруднень;
- теплофізичний (випаровування, вакуумна перегонка);
- фізико-хімічний (коагуляція, адсорбція).

Якщо їх недостатньо, використовуються хімічні способи регенерації масел, зв'язані із застосуванням складнішого устаткування і великими витратами.

Регенерація відпрацьованих масел стала необхідною зважаючи на наступні причини: відпрацьовані масла є серйозною загрозою, тим що володіють канцерогенними властивостями і тривалий час не розкладаються в навколишньому середовищі, але в той же час є цінною сировиною або паливом.

В процесі експлуатації масел в них накопичуються продукти окислення, забруднення і інші домішки, які різко знижують якість масел. Масла, що забруднюють, що містять, домішки, не здатні задовольняти що пред'являються до ним вимоги і повинні бути замінені свіжими маслами. Відпрацьовані масла збирають і піддають регенерації з метою збереження цінної сировини, що є економічно вигідним. Переробити відпрацьовані моторні масла спільно з нафтою на НПЗ не можна, оскільки присадки, що містяться в маслах, порушують роботу нафтопереробного устаткування. Як присадки до масел вивчено і запропоновано декілька тисяч органічних сполук (табл. 4.3).

Існує багато способів регенерації відпрацьованих масел. Найбільш відомі зарубіжні установки фірм «Meincken», французького інституту нафти (ФІН), «Снампроджетті», «Kinetics Technology International», «Рециклон». У нашій країні найбільшого поширення набули УРТМ-200.

Таблиця 4.3 – Деякі характеристики присадок до масел

Найменування присадки	Коефіцієнт афінності, β	Тиск насиченої пари, $\rho_{н1}$, мм рт. ст.	Густина, ρ_1 , г/см ³	Молярна маса, M_1 , г/моль
β -нафтиламін	2,0	1,6	1,0614	143,19
α -нафтиламін	2,1	1,5	1,1229	143,19
нафталін	1,9	4,2	0,9625	128,17
α -нафтол	2,2	1,6	1,095	144,17
β -нафтол	2,3	1,4	1,217	144,17

Вакуумно-адсорбційна установка УРТМ-200 (рис. 4.1), потужністю 200 л/годину, призначена для регенерації трансформаторних масел при виході годного 90%. Процес включає їх очищення від крупних частинок осушення і фільтрацію регенерованого продукту.

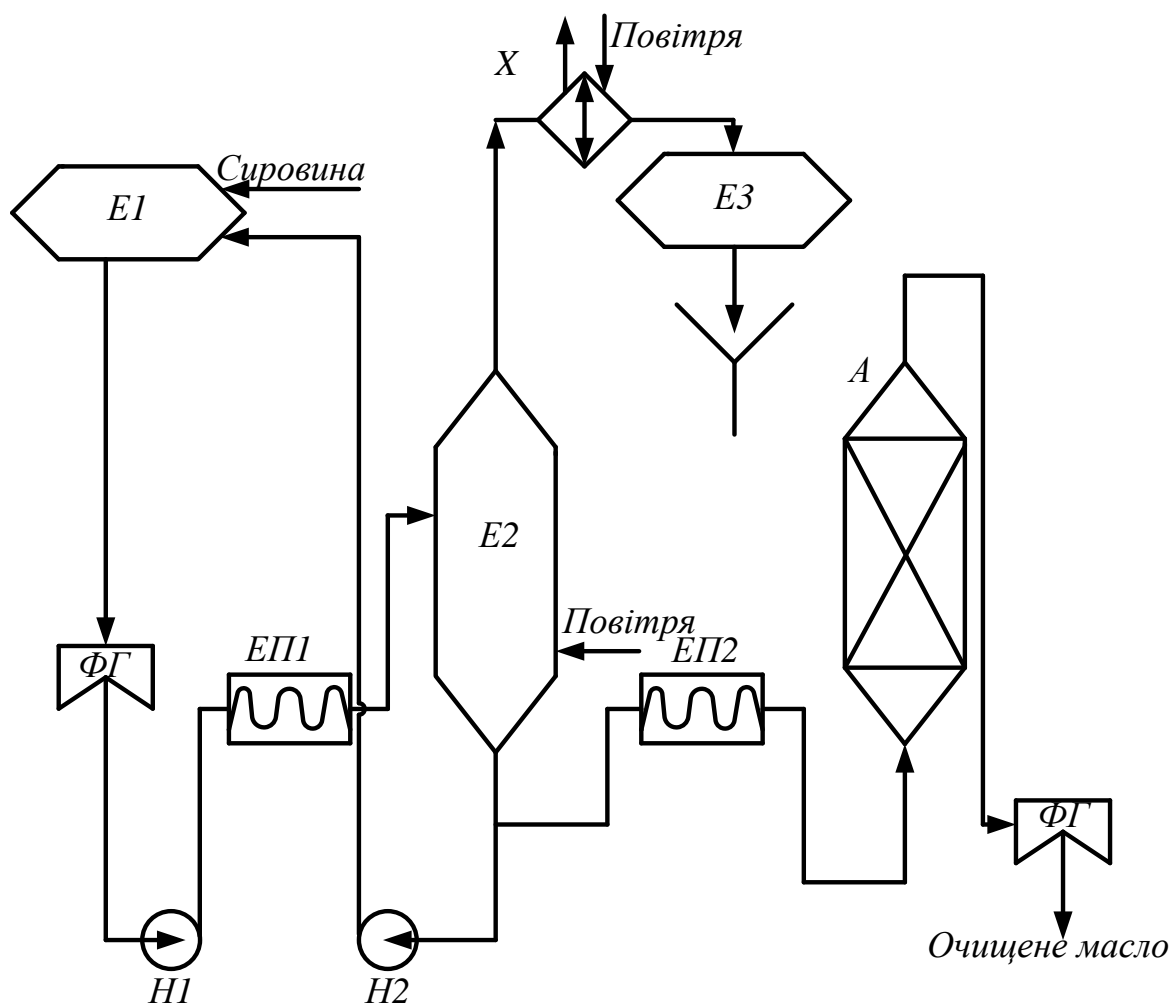


Рис. 4.1 Вакуумно-адсорбційна установка УРТМ-200

Відпрацьоване масло з ємності *E-1*, заздалегідь очищається від механічних домішок у фільтрі грубого очищення *ФГ*. Насосом *H-1* подається для попереднього підігріву в електропіч *ЕП-1*. Підігріте масло подається в куб *E-2*, де відбувається відділення масла від води. Для ефективнішого процесу відділення в низ куба *E-2* подається повітря. Пари води, що йдуть з куба *E-2* охолоджуються в холодильнику *X* і подаються у вигляді конденсату в ємність *E-3*. Відокремлене від води масло з низу куба *E-2*, що відгонить, частково повертається в ємність *E-1*, а інша частина, заздалегідь підігріта в електропечі *ЕП-2*, поступає в адсорбер *A* для подальшого очищення. У адсорбері *A* відбувається відділення окислених вуглеводнів і присадок. Після адсорбера *A* масло механічно понесеними частинками адсорбенту поступає у фільтр-прес *ФП*, де відбувається остаточне очищення відпрацьованого масла.

Таблиця 4.4 – Рівноважні дані з адсорбції пари бензолу з їх суміші з повітрям на активному вугіллі різних марок

Адсорбент (марка угля)	АР-А	АГ-3	СКТ	СКТ-6А
Концентрація бензолу в газовій фазі $y \cdot 10^3$, кг/м ³				0,000
				1,000
	0,854	0,035	0,085	2,000
	2,560	0,427	0,213	4,000
	5,125	2,134	0,850	5,000
	9,390	4,691	4,270	6,000
	17,060	8,540	12,805	8,000
	25,610	17,060	17,060	10,000
		25,610	24,400	16,000
			25,610	25,000
Концентрація бензолу в твердій фазі x , кг/м ³				30,000
				150,0
			60,0	220,0
	109,0	75,0	125,6	263,0
	134,2	120,0	174,0	276,0
	139,8	157,5	178,0	280,0
	143,0	170,5	185,1	284,0
	147,3	180,0	188,0	285,0
	151,2	197,5	193,4	290,0
		215,0	198,0	296,0
			300,0	
			300,0	

В результаті утворюється високодисперсний аерозоль, що є сумішшю газоподібних продуктів з крапельками рідких вуглеводнів. На другій стадії аерозоль прямує з реактора в допалювач при додатковій подачі в нього необхідної кількості повітря.

4.2.2 Приклад розрахунку технології регенерації масел

Вихідні дані для розрахунку. Розраховується адсорбер періодичної дії для уловлювання пари адсорбтиву з газової фази адсорбентом, що працює по двофазному циклу за наступних умов:

1. Витрата газової суміші $G = 375 \text{ м}^3/\text{годину}$;
2. Температура газової суміші $t = 400^\circ\text{C}$;
3. Тиск насиченої пари бензолу $p_{\text{н1}} = 75 \text{ мм. рт. ст.}$;
4. Тиск насиченої пари адсорбтиву $p_{\text{н2}} = 1,5 \text{ мм. рт. ст.}$;
5. Початкова концентрація адсорбтиву в газовій фазі $y_{\text{н}} = 0,1 \text{ кг/м}^3$;
6. Допустима концентрація адсорбтиву за шаром адсорбенту $y_{\text{к}} = 0,004 \text{ кг/м}^3$;
7. Густина адсорбтиву $\rho_1 = 1,1229 \text{ г/см}^3$;
8. Густина масла $\rho_2 = 0,8225 \text{ г/см}^3$;
9. Молярна маса адсорбтиву $M_1 = 143,19 \text{ г/моль}$;
10. Молярна маса масла $M_2 = 450 \text{ г/моль}$;
11. Коефіцієнт афінності $\beta = 2,1$;
12. Довжина циліндрових гранул адсорбтиву $l = 7,5 \text{ мм}$
13. Діаметр гранул адсорбенту $d = 2,3 \text{ мм}$
14. Марка адсорбенту – АГ-3.

При проектуванні апарату періодичної дії задаються одній з двох взаємозв'язаних величин – висотою шару (для кільцевого адсорбера - товщина шару) або тривалістю фази адсорбції.

У кільцевому адсорбері товщина шару адсорбенту визначається розмірами концентричних ґрат, що укладають вугільну шихту. Висота (товщина) шару адсорбенту визначається за формулою:

$$L = (D_{\text{нар}} - D_{\text{вн}})/2, \text{ м.} \quad (4.21)$$

$$L = (3 - 1,6)/2 = 0,7 \text{ м.}$$

Ця висота значно перевищує висоту працюючого шару (зони масопередачі), що виключає можливість проскакування адсорбтиву. Висота шару, велика висота зони масопередачі, визначає тільки його гідравлічний опір і необхідну тривалість стадії адсорбції.

Висота ґрат, що забезпечує перетин, через який проходить початкова суміш, визначається продуктивністю апарату і швидкістю газового потоку. Велика висота концентричних ґрат забезпечує зменшення швидкості потоку газової суміші.

1) Користуючись рівноважними значеннями x_1 і y_2 по адсорбції бензолу (стандартна речовина) на активному вугіллі, розраховуємо відповідні значення x_2 і y_2 для вибраного адсорбтиву за наступними рівняннями, кг/м³:

$$x_2 = x_1 \frac{1}{\beta}, \quad (4.22)$$

$$\lg y_2 = \lg y_{н2} - \beta \frac{T_1}{T_2} \lg \frac{y_{н1}}{y_1}, \quad (4.23)$$

де $T_1 = T_2$ – температура, К;

$y_{н1}$ і $y_{н2}$ – концентрації компонента, що поглинається, в газовій фазі, відповідні умовам насичення, кг/м³.

У розрахунку $y_{н1}$ відповідає концентрації бензолу, а $y_{н2}$ – концентрації адсорбтиву. Ці величини визначаються по рівнянню газового стану

$$y = \frac{P}{RT} \quad (4.24)$$

$$y_{н1} = \frac{75 \cdot 13,6 \cdot 9,81}{8310 \cdot 673} = 0,00178 \text{ кг/м}^3;$$

$$y_{н2} = \frac{1,5 \cdot 13,6 \cdot 9,81}{8310 \cdot 673} = 0,000035 \text{ кг/м}^3.$$

2) Результати розрахунку рівноважних даних для системи газова фаза (масло + адсорбтив) – активне вугілля зводяться в таблицю

$y_1 \cdot 10^3$ бензолу, кг/м ³	x_1 бензолу, кг/м ³	$y_2 \cdot 10^3$ адсорбтиву, кг/м ³	x_1 адсорбтиву, кг/м ³
0,035	75,0	0,00001	35,71
0,427	120,0	0,00173	57,14
2,134	157,5	0,054	75,0
4,691	170,5	0,265	81,19
8,540	180,0	0,95	85,71
17,060	197,5	4,1	94,05
25,610	215,0	9,5	102,38

За одержаними даними будемо ізотерму адсорбції (рис. 4.2).

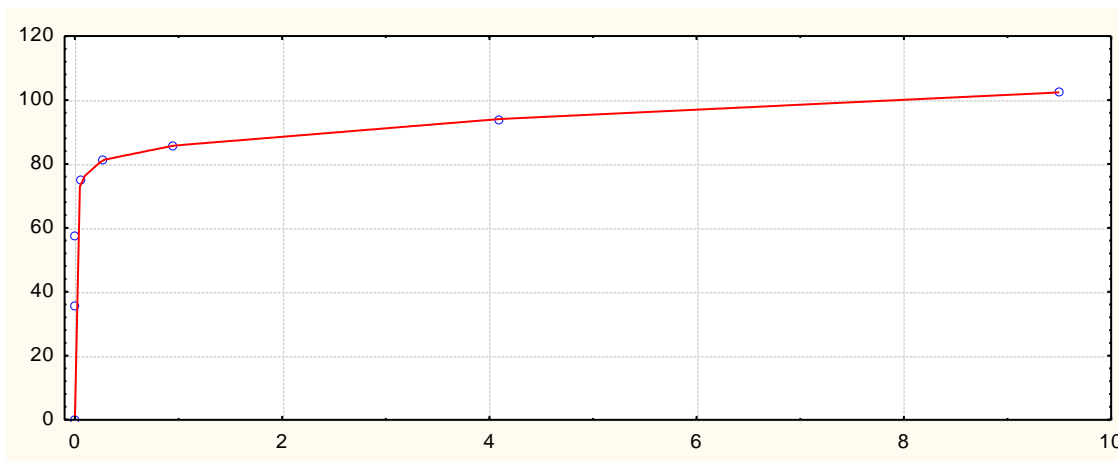


Рис. 4.2. Області ізотерми абсорбції

3) Ізотерму адсорбції ділимо на три області. По ізотермі, знаючи $y_H = 0,1$ кг/м³, визначаємо $x_H = 79$ кг/м³.

4) Порозність шару адсорбенту в розрахунках приймається $\varepsilon = 0,375$, тоді d_e для циліндрових гранул діаметром d і l визначається по наступному рівнянню:

$$d_3 = 0,6 \cdot \frac{dl}{d/2 + l}. \quad (4.25)$$

$$d_e = 0,6 \cdot \frac{2,3 \cdot 7,5}{2,3/2 + 7,5} = 1,2 = 0,0012 \text{ м.}$$

5) Визначаємо площу поперечного перетину шихти, через яку проходить газова суміш, м²:

$$S = \frac{\pi H}{2} (D_{\text{нар}} + D_{\text{вн}}). \quad (4.26)$$

У розрахунках $D_{\text{нар}}$, $D_{\text{вн}}$, H приймаються рівними 3 м, 1,6 м и 5 м відповідно.

$$S = \frac{3,14 \cdot 5}{2} (3 + 1,6) = 36,11 \text{ м}^2.$$

б) Розрахуємо фіктивну швидкість газової суміші в адсорбері, м/с:

$$w = \frac{G}{S \cdot 3600}. \quad (4.27)$$

Швидкість потоку більша 0,3 м/с недоцільна унаслідок зростання гідравлічного опору при $Re > 20 - 30$. При необхідності зменшення швидкості слід закласти в розрахунок велику висоту концентричних ґрат.

$$w = \frac{375}{36,11 \cdot 3600} = 0,003 \text{ м/с}.$$

7) Визначаємо критерій Рейнольдса за рівнянням:

$$Re = w \cdot d_3 \cdot \rho_y / \mu_y, \quad (4.28)$$

де w – фіктивна швидкість газової суміші, м/с;

ρ_y – густина газової суміші, кг/м³;

μ_y – в'язкість газової суміші, Па·с;

Щільність і в'язкість газової суміші в розрахунках приймаємо за маслом при $t = 400^\circ\text{C}$: $\rho_y = 634 \text{ кг/м}^3$; $\mu_y = 3,1 \text{ сСт}$.

$$Re = 0,003 \cdot 0,0012 \cdot 634 / 3,1 \cdot 10^{-6} = 736,258$$

8) Розраховуємо коефіцієнт дифузії в газовій фазі:

при $t = 0^\circ\text{C}$:

$$D_0 = \frac{0,00435 \cdot 10^{-4} \cdot T^{3/2}}{P(v_a^{1/3} + v_b^{1/3})} \cdot \sqrt{\frac{1}{M_a} + \frac{1}{M_b}}, \text{ м}^2/\text{с},$$

де v – молярний об'єм, см³/моль, визначаємо як

$$v = M / \rho, \quad (4.29)$$

де $M_a = M_1$ – молярна маса адсорбтиву, г/моль;

$\rho_a = \rho_1$ – густина адсорбтиву, г/моль;

$M_b = M_2$ – молярна маса масла, г/моль;

$\rho_b = \rho_2$ – густина масла, г/см³;

P – загальний тиск в адсорбері (приймається атмосферний тиск), бар.

$v_a = 143,19 / 1,1229 = 157,52$ см³/моль;

$v_b = 450 / 0,8225 = 547,11$ см³/моль;

$$D_0 = \frac{0,00435 \cdot 10^{-4} \cdot 273^{3/2}}{1(157,52^{1/3} + 547,11^{1/3})} \cdot \sqrt{\frac{1}{143,19} + \frac{1}{450}} = 0,14 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$$

при $t = 400$ °C:

$$D_{400} = D_0 \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} = 0,14 \cdot 10^{-4} \cdot \left(\frac{673}{273} \right)^{3/2} = 0,542 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$$

9) Визначаємо дифузійний критерій Прандтля за рівнянням:

$$\text{Pr}' = \frac{\mu_y}{D \cdot \rho_y} \quad (4.30)$$

$$\text{Pr}' = \frac{3,1 \cdot 10^{-6}}{0,542 \cdot 10^{-4} \cdot 634} = 9 \cdot 10^{-5}$$

10) Визначаємо по рівнянню дифузійний критерій Нусельта:

$$\text{Nu}' = 0,725 \cdot \text{Re}^{0,47} \cdot (\text{Pr}')^{0,33} = 0,726$$

11) Розраховуємо об'ємний коефіцієнт масовіддачі в газовій фазі за рівнянням

$$\beta_y = \frac{\text{Nu}' \cdot D}{d_3^2} \quad (4.31)$$

$$\beta_y = \frac{0,726 \cdot 0,542 \cdot 10^{-4}}{0,0012^2} = 27,325 \text{ с}^{-1}$$

12) Тривалість адсорбції розраховуємо за рівнянням

$$\tau = \frac{x_H}{w y_H} \left\{ L - \frac{w}{\beta_y} \left[\frac{1}{P} \cdot \ln \left(\frac{y_H}{y_K} - 1 \right) + \ln \frac{y_H}{y_K} - 1 \right] \right\} \quad (4.32)$$

$$\tau = \frac{79}{0,003 \cdot 0,1} \left\{ 0,7 - \frac{0,003}{27,325} \left[\frac{1}{1} \cdot \ln\left(\frac{0,1}{0,004} - 1\right) + \ln \frac{0,1}{0,004} - 1 \right] \right\} = 51,13 \text{ годин.}$$

Таке значення тривалості адсорбції не є дійсним на виробництві, тому що робота адсорбера складає декілька місяців. Набутого значення залежить від деяких параметрів: w , x_n , які можуть вплинути на даний результат.

Чим більше значення w , тим менше тривалість адсорбції. Отже, необхідно зменшити швидкість газового потоку w .

Чим більше значення x_n , тим вище тривалість адсорбції. Отже, потрібно збільшити x_n .

Індивідуальні розрахункові завдання до самостійної роботи студентів

Спроекувати установку для регенерації трансформаторних масел по типу УРТМ-200. Розрахувати адсорбер періодичної дії у складі установки для очищення відпрацьованого масла від використовуваних присадок, що працює по двофазному циклу за наступних умов (варіанти завдань представлені в таблиці 4.5):

Таблиця 4.5 Початкові дані для розрахунку адсорбера

Номер варіанту	Витрата газової суміші G , м ³ /годину	Марка вугілля	Діаметр гранул вугілля d , мм	Довжина гранул l , мм	Найменування присадки
1	100	АР-А	1,0	4,9	β -нафтиламін
2	200	СКТ	1,1	5,3	α -нафтиламін
3	300	СКТ-6А	0,5	9,7	нафталін
4	400	АГ-3	1,0	7,5	α -нафтол
5	500	АР-А	1,3	4,9	β -нафтол
6	600	СКТ	1,0	5,3	β -нафтиламін
7	700	АР-А	1,4	4,9	α -нафтиламін
8	800	АГ-3	1,0	7,5	нафталін
9	900	СКТ-6А	0,5	9,7	α -нафтол
10	150	АР-А	1,5	4,9	β -нафтол
11	110	СКТ-6А	0,6	9,7	β -нафтиламін
12	250	СКТ	1,8	5,3	α -нафтиламін
13	350	АГ-3	1,9	7,5	нафталін
14	450	АР-А	2,0	4,9	α -нафтол
15	550	СКТ	2,2	5,3	β -нафтол
16	650	СКТ-6Ф	0,7	9,7	β -нафтиламін
17	750	АР-А	2,5	4,9	α -нафтиламін
18	850	АГ-3	1,8	7,5	нафталін
19	950	СКТ	2,8	5,3	α -нафтол
20	175	СКТ-6А	0,8	9,7	β -нафтол

Примітка: дані, яких не вказано прийняти за даними з приклада розрахунку.

Список використаної літератури

1. Сальников А. В. Потери нефти и нефтепродуктов: учеб. пособие / А. В. Сальников. – Ухта : УГТУ, 2012. – 108 с.
2. Інженерна екологія: Підручник з теорії і практики сталого розвитку / В. А. Баженов, В. М. Ісаєнко, Ю. М. Саталкін та ін. – К.: Книжне видавництво НАУ, 2006. – 492 с.
3. Абросимов А. А. Экология переработки углеводородных систем: Учебник / А. А. Абросимов. – М.: Химия, 2002. – 608 с.
4. Зубрев Н. И. Теория и практика переработки отходов на железнодорожном транспорте: учеб. пособие: в 2 ч. / Н. И. Зубрев. – М.: ФГБОУ «Учебно-методический центр по образованию на железнодорожном транспорте», 2012. Ч. 2. – 266 с.
5. Нефтьшамы. Методы переработки и утилизации / Ф. Р. Хайдаров, Р. Н. Хисаев, В. В. Шайдаков, Л. Е. Каштанова. – Уфа: Монография, 2003. – 74 с.
6. Родионов А. И. Технологические процессы экологической безопасности / А. И. Родионов, В. Н. Клушин, В. Г. Систер. – Калуга: Издательство Н. Бочкаревой, 2000. – 800 с.
7. Гудков А.Г. Механическая очистка сточных вод: Учебное пособие / А. Г. Гудков. – Вологда: ВоГТУ, 2003. – 152 с.
8. Касаткин А. Г. Основные процессы и аппараты химической технологии / А. Г. Касаткин. – М.: ООО ТИД «Альянс», 2005. – 753 с.
9. Лотош В. Е. Переработка отходов природопользования / В. Е. Лотош. – Екатеринбург: Изд-во УрГУПС, 2002. – 463 с.
10. Никольский Б. П. Справочник химика / Б. П. Никольский. – М.: Госхимиздат, 1963. – 1070 с.
11. Алхазов Т. Г. Глубокое каталитическое окисление органических веществ / Т. Г. Алхазов, Л. Я. Марголис. – М.: Химия, 1985. – 192 с.
12. Тетельмин В. В. Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе Учеб. Пособие / В. В. Тетельмин, В. А. Язев. – Долгопрудный: Интеллект, 2009. – 352 с.

Список рекомендованої літератури

1. Экологический мониторинг нефтегазовой отрасли. Физико-химические и биологические методы: учеб. пособие / М. Н. Саксонов, А. Д. Абалаков, Л. В. Данько и др. – Иркутск: Иркут. ун-т, 2005. – 114 с.
2. Восстановление экосистем нарушенных нефтепродуктами: учебное пособие / А.П. Бондаренко, К.У. Базарбеков. – Павлодар, 2006. – 195 с.
3. Экология производства химических продуктов из углеводородов нефти и газа. Учебник для вузов / П. С. Белов, И. А. Голубова, С. А. Низова. – М. : Химия, 1991. – 256 с.
4. Шалай, В. В. Проектирование и эксплуатация нефтебаз и АЗС: учеб. пособие/ В. В. Шалай, Ю. П. Макушев. – Омск: Изд-во ОмГТУ, 2010. – 296 с.
5. Современные методы и средства борьбы с разливами нефти: научно-практическое пособие / А. И. Вылкован, Л. С. Венцюлис, В. М. Зайцев, В. Д. Филатов. – СПб. : Центр-Техинформ, 2000 – 204 с.
6. Загрязнение органическими веществами (нефть, пестициды и ПАВ) // Х. С. Стокер, С. Л. Сигер; пер. с англ. [Под ред. А.П. Цыганкова]. – М.: Химия, 1982. – 672 с.

Навчальне видання

Шестопапов Олексій Валерійович, **Бахарєва** Ганна Юрїївна, **Мамєдова** Ольга Олегївна, **Твердохлєбова** Наталїя Євгенїївна,
Єршов Дмитро Ігорович, **Мїхєєнко** Лариса Олександрївна, **Соболь** Юлія Олегївна, **Євтушенко** Наталїя Сергїївна,
Васьковець Людмила Антонїївна, **Чиркіна** Марина Анатолїївна

***Охорона навколишнього середовища від забруднення
нафтопродуктами***

Навчальний посібник

для студентів спеціальності

«Екологія та охорона навколишнього середовища»

За загальною редакцією **Шестопапова** Олексія Валерійовича

Роботу до видання рекомендувала проф. М.Г. Зінченко

В авторській редакції

План 2015 р., поз. 115

Підп. до друку 24.03.2015 р. Формат 60x84 /16. Папір офсет.

Надруковано на різнографі Gestetner 6123CP. Гарнітура Times New Roman.

Ум. друк. арк. 7,25. Наклад 300 прим. Зам. № 21-15. Ціна договірної

Видавництво «Технологічний центр»

Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи ДК № 4452 від 10.12.2012

Адреса: 61145, м. Харків, вул. Шатилова дача, 4
