

**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНА
ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ ИМЕНИ
АКАДЕМИКА М.Ф. НАГИЕВА**

На правах рукописи

ГАСАНОВ КАГРАМАН СОЮН оглы

**ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ В РАЗРАБОТКАХ
ПРОЦЕССОВ УТИЛИЗАЦИИ И ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ
НЕФТЕШЛАМОВ И НЕФТЕЗАГРЯЗНЕННЫХ
ПОЧВОГРУНТОВ АБШЕРОНА**

Специальность: 3303.01- Химическая технология и инженерия
2426.01 – Экология

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

БАКУ – 2013

Работа выполнена в Специальном Конструкторском Технологическом Бюро по Комплексной Переработке Минерального Сырья с Опытным Производством НАНА.

Научные консультанты:

академик НАНА, д. т. н., проф.

А.М. Алиев

доктор биологических наук, проф.

Н.М. Исмаилов

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, проф.

Р.М.Касумов

чл. корр. НАНА д.х.н. проф.

Н.Ф. Джанибеков

доктор химических наук, проф.

С.Р. Гаджиева

Ведущая организация: Азербайджанская Государственная Нефтяная Академия кафедры "Инженерные основы химической технологии" и "Технология органических веществ и экология"

Защита состоится « 17 » 05 2013 года в «10⁰⁰» часов на заседании Диссертационного Совета Д01.021 в Институте Химических Проблем им. акад. М.Ф. Нагиева НАНА

Адрес: AZ 1143, Баку, пр. Г. Джавида, 29. E-mail: itpct@ itpct.az

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Института Химических Проблем имени академика М.Ф. Нагиева НАНА

Автореферат разослан « ____ » _____ 2013 года

Ученый секретарь
Д 01.021 Диссертационного
Совета к. х. н., с.н.с.

С.А.АЛИЕВА

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Актуальность темы. Абшеронский полуостров омывается водами Каспийского моря, которое является самым крупным в мире внутриконтинентальным водоемом, известное также своими нефтяными и газовыми месторождениями. За более чем столетний период их эксплуатации из недр земли было отобрано около миллиарда тонн нефти. За тот же, более вековой период эксплуатации месторождений, на полуострове нарушено нефтезагрязнением тысячи гектаров почвы, которая, потеряв способность к самоочищению, до наших дней сохраняет свою безжизненность. Для долговременного природопользования необходимо в нефтедобывающей промышленности налаживание экологически безопасного изъятия природных ресурсов Каспийского моря и окружающих регионов. В этом отношении остро стоит вопрос разработки экологически безопасных методов и технологий: нефтедобычи; подготовки к транспорту и транспортировки нефти; сбора, хранения и санации мест загрязнения; ликвидации последствий аварий.

Нарушения в среде обитания экосистем полуострова Абшерон в прошлом обостряет внимание к экологическим проблемам в сфере современного производства (бурение, добыча, транспорт нефти) и требуют для профилактики экологических нарушений радикальной перестройки их технологий, а сама проблема восстановления нарушенной почвенной экологии остается востребованной и актуальной. В последнее время проблема восстановления загрязненных почвогрунтов полуострова наполняется реальным содержанием, т. к. она становится актуальной приоритетной задачей Правительства Азербайджанской Республики, решение которой намечено в Распоряжении Президента Азербайджанской Республики от 28 сентября 2006 года №1697 "Об утверждении "Плана комплексных мер по улучшению экологической обстановки в Азербайджанской Республике на 2006-2010 годы". Правительством Азербайджанской Республики принято решение к проведению работ, связанных с экологической оценкой и рекультивацией нефтезагрязненных почвогрунтов, а также инициированы работы, направленные на совершенствование технологий их комплексной очистки, что придаёт высокую актуальность намечаемым работам. Вместе с тем это придаёт и высокую актуальность проведенным исследованиям, по результатам которых разработаны экологически безопасные технологии для восстановления нефтезагрязненных почвогрунтов долговременного загрязнения, для утилизации и обезвреживания нефте-

шламов, а также почвогрунтов, загрязненных отходами бурения и нефтедобычи современного производства, для ликвидации последствий аварийного разлива нефти.

Цель и задачи исследования. Целью работы является улучшение экологической обстановки, санация нефтезагрязненных территорий НГДУ полуострова Абшерон, утилизация и обезвреживание нефтешламов и нефтезагрязненных почвогрунтов.

Для достижения цели в работе поставлены и решены следующие задачи:

- разработаны методы профилактики экологических нарушений в нефтедобывающей промышленности.
- разработана технология утилизации отходов бурения и нефтедобычи.
- разработана технология обезвреживания отходов бурения и нефтедобычи.
- разработаны способ рекультивации и нормативные показатели уровней загрязнения для почв полуострова Абшерон.

Научная новизна работы.

- изучено состояние нефтезагрязненного почвенного профиля и его составляющих при долговременном загрязнении.
- исследована миграция нефти и нефтепродуктов в климатических и почвенных условиях Абшеронского полуострова.
- установлена иммобилизация нефтезагрязнителя в составе агрегированной структуры нефтезагрязненной почвы.
- установлено влияние органического растворителя на интенсификацию молекулярно-поверхностных явлений при отмыве нефтезагрязненной почвы водно-моющим раствором.
- установлены протекторные свойства нерастворяющего объема прочносвязанной воды в отношении микробных сообществ на поверхности минеральных частиц почвогрунтов.
- разработан метод диагностики нефтезагрязненных почвогрунтов по их нефтесодержанию.
- разработаны нормативные показатели уровней загрязнения нефтью и нефтепродуктами для почв полуострова Абшерон.
- предложен обезвреживающий состав для обезвреживания отходов, состоящий из измельченных негашеной извести, б. у. силикагеля, кварцевого песка и природного бентонита.
- исследован процесс обезвреживания отходов с использованием скоростного метода смешения порошкообразного обезврежи-

вающего состава с суспензионно-эмульсионной системой. Качество продуктов обезвреживания зависит от скорости перемешивающего устройства и массы загрузки шихты в реактор-смеситель. Высокая эффективность процесса обезвреживания достигается при скорости 800 мин⁻¹ и выше в режиме механического псевдоожижения порошкообразного материала.

Практическая значимость работы. Разработаны, протестированы и апробированы: технология утилизации нефтезагрязненных почвогрунтов и нефтешламов; технология обезвреживания отходов бурения и нефтедобычи; способ рекультивации нефтезагрязненных почв (акт испытаний опытной установки по извлечению нефти из нефтяных шламов производительностью 40 т/год от 17.07. 1997 г.; тестирование технологии Программой ТАСИС в рамках проекта EAZ №9801 от 2001 г.; акт испытания способа двухэтапной рекультивации нефтезагрязненных земель от 26.10. 2003 г.; акт испытания способа двухэтапной рекультивации нефтезагрязненных земель от 2005 г.). Оригинальность и практическая значимость разработок подтверждены четырьмя патентами. За время выполнения работ по утилизации и обезвреживанию отходов бурения в виде нефтешламов и нефтезагрязненных почвогрунтов по плану хоздоговора было переработано 3865 т нефтезагрязненного сырья (акт утилизации нефтяных шламов от 22.05. 2006 г.; акт утилизации нефтяных шламов от 23.06. 2006 г.; акт утилизации нефтяных шламов от 11.10. 2006 г.). При этом были решены важные экологическая и хозяйственные проблемы ликвидации земляных амбаров-накопителей шлама и санация территории НГДУ нефтяных промыслов. Разработаны нормативные показатели уровня загрязнения и методы восстановления почвы в зависимости от их нефтесодержания. Результаты исследования были направлены в Кабинет Министров Азербайджанской Республики для обсуждения и придания им статуса нормативного документа. В настоящее время документ находится в стадии разработки для придания ему стандарта Азербайджана.

Личный вклад автора заключается в постановке цели и задач научно-исследовательских работ, теоретическом обосновании путей их реализации, интерпретации полученных результатов. В работе обобщен комплекс научных и практических исследований, выполненных лично автором или при участии коллег под руководством автора. Экспериментальная часть работы выполнена в СКТБ КПМС с ОП НАНА. Исследования выполнены в соответствии с:

- 1) тематическим планом СКТБ КПМС с ОП НАНА и хоздого-

- ворной работой с ГНКАР в 1996 г.
- 2) тематическим планом СКТБ КПМС с ОП НАНА и хозяйственной работой EAZ № 9801 с Программой TACIS в 2002 г.
 - 3) тематическим планом СКТБ КПМС с ОП НАНА и Международным проектом УНТЦ № 3322 в 2006-2008 гг.
 - 4) тематическим планом СКТБ КПМС с ОП НАНА и хозяйственной работой №КОАС SFR/030/05 с Международной компанией «Карасу» в 2005.

Апробация работы. По материалам диссертации основные результаты обсуждены и доложены: на научно-технической конференции, посвященной 80-летию БГУ (Баку, 1999); на международной конференции International Conference on the Environmental: Problems of the Mediterranean Region, Near East University, (Nicosia, 2002); на международной конференции The second International on Ecological chemistry, (Chisinau, Republic of Moldova, 2002; 2005); на конференции, посвященной 75-летию юбилею член-корр. НАНА Мамедова Х. С., (Баку, 2002); на конференции, посвященной 95-летию юбилею академика М. Ф. Нагиева (Баку, 2003); на конференции, посвященной 90-летию юбилею член-корр. НАНА Зульфугарова З. Н., (Баку, 2004); на V традиционной научной Международной конференции (Сумгаит, 2004); VI и VII Бакинской Международной Мамедалиевской конференции по нефтехимии, посвященные 100-летию Академика Ю. Г. Мамедалиева и 80-летию ИНХП НАНА (Баку, 2005; 2009), International conference on Environment: Survival and Sustainability. Nicosia-Northern Cyprus (2007); на научно-технической конференции ГНКАР (Баку, 2008); Географическое общество Азербайджана, «Экосистемы Каспийского моря и сопредельных регионов: опасности и риски» научная конференция посвященная 60-летию со дня рождения член-корр. НАНА Р. М. Мамедова (г. Баку, 2010); International Environmental Forensics Workshop-Tbilisi, Georgia, 2011, September 13-15; в VI Международном симпозиуме по фундаментальным и прикладным проблемам науки. Россия, Челябинская обл., г. Непряхино, 2011, сентябрь 13-15; на республиканской научной конференции, посвященной 85-летию академика Т. Н. Шахтагинского (Баку, 2011); на Первой Каспийско-Черноморской Международной конференции «Промышленная безопасность в ТЭК: разливы нефти на море и на суше» (Баку, 21-22 ноябрь 2011); на 5-th International Conference Ecological Chemistry 2012 (Chisinau, Republic of Moldova, March 2-3, 2012).

Публикации. По теме диссертации опубликованы 60 научных

работ из них 36 научных статей в реферируемых отечественных и международных журналах. На тему диссертации получены четыре патента (два Азербайджана, два Евразийский).

Структура и объём работы. Диссертация состоит из введения, 5 глав с изложением результатов работы и их обсуждением, выводов, списка цитируемой литературы, включающего 421 источника. Диссертация изложена на 382 страницах машинописного текста, содержит 63 таблицы, 44 рисунков и 39 приложения страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность проведенных исследований; сформулированы цель и задачи работы, обозначены научная новизна и практическая значимость её.

В первой главе приводятся результаты обследования экологической обстановки в нефтедобывающих территориях полуострова Абшерон. Установлено, что на территориях НГДУ нарушено более 10 тыс. гектаров земель, пропитанных миллионами тонн нефти и загрязненных отходами бурения и нефтедобычи в виде нефтешламов, нефтезагрязненных почвогрунтов. Площадь нарушенных земель в отдельных НГДУ превышает 50 % территории, имеющейся в их пользовании. Отходы приводят к изменениям в составе и функциях элементов окружающей среды, трансформируя экологическую обстановку с пагубными последствиями для всех естественных биоценозов, почвенных мезо- и микрофауны и микрофлоры. Очевидная реальность пагубного состояния экосистем полуострова диктует необходимость восстановления почвенной экологии.

Рассмотрен и проанализирован мировой опыт в патентных разработках, включающий способы переработки нефтешламов, нефтезагрязненных почвогрунтов и битуминозных песков, целью которых является их обезвреживание с одновременным извлечением из них нефти как нативной, так и синтетической. Большое разнообразие состава нефтесодержащих отходов обуславливает и многообразие методов, практически используемых в рассмотренных способах, при их переработке. Наиболее перспективными методами воздействия на нефтезагрязненные отходы с целью их утилизации и обезвреживания, используемые в мировой практике и принятые в работе в качестве основных, являются методы физико-химического и химического воздействия. Технологии с применением физико-химического метода основываются

ся: на процессах разрушения водонефтяных эмульсий деэмульгаторами и ПАВ; экстракции нефтезагрязнителя различными органическими растворителями, водой и водно-моющими растворами ПАВ; на отмыве отходов различными промывочными средствами по замкнутой экологически безопасной технологии. Кроме того, с применением этих технологий получается нативная, природная нефть. Метод химического воздействия на отходы предполагает нейтрализацию их обезвреживающим составом на основе негашеной извести и преобразование в порошкообразный нейтральный для внешней среды материал, каждая частица которого покрыта гидрофобной прочной оболочкой.

Вторая глава посвящена объектам и методам, принятым к использованию в разработках технологий утилизации и обезвреживания отходов бурения и нефтедобычи. В качестве объектов исследований были приняты и изучены отходы бурения и нефтедобычи – нефтешламы амбарного хранения и нефтезагрязненные почвогрунты, выбранные из мест залегания, а также входящие в их состав компоненты – нефтезагрязнитель (остаточная нефть) и почвогрунт. Для исследований в качестве объекта был принят донный осадок, гомогенизированный смешением нефтешламов, выбранных из десяти амбаров-шламонакопителей, после освобождения их от посторонних включений. Усредненный, гомогенизированный нефтешлам – донный осадок шламонакопителей, имел следующий состав, мас. %: нефть - 24.1; мехпримеси - 48.1; вода - 26.8; соединения тяжелых металлов - 1.0.

Особенностью нефтезагрязненных почвогрунтов экологически неблагоприятных территорий НГДУ полуострова является то, что их составляющие: остаточная нефть, минеральные, органоминеральные и органические частицы находятся в долговременном контакте естественного залегания на протяжении многих десятков лет в климатических условиях Абшера. Для изучения закономерностей их образования была исследована миграция нефти и нефтепродуктов в условиях натуральных полевых исследований в процессах фильтрации и капиллярной пропитки с поверхности почвы вглубь почвенного профиля. Установлено, что миграция сырой нефти (нефтепродуктов) зависит от свойств и состава нефти и нефтепродуктов (плотность, вязкость, содержание активных компонентов), от влажности почвенного поверхностного слоя и его механического состава (содержание коллоидных частиц). В зависимости от этих параметров глубина просачивания нефти и нефтепродуктов в почвенный профиль изменяется в большом интервале от 0.7 до 0.017 м за время наблюдения от 30 до 39 дней.

Для изучения мелкозёма минеральной части нефтезагрязненного почвогрунта были исследованы (таблицы № 1-3) очищенные от нефти экстракцией бензолом образцы замазученных почв, отобранные в Маштагах (образец № 1) и Балаханах (образец № 2). Начальное нефтесодержание образца № 1 было 9.0 мас. %, а конечное 0.1 мас. %. Начальное нефтесодержание образца № 2 было 27.0 мас. %, а конечное 0.1 мас. %. В очищенных образцах почвы № 1 и № 2 анализом на содержание гумусовых веществ было отмечено их отсутствие.

Для исследования изменений, произошедших с мелкозёмом нефтезагрязненных образцов почвогрунтов в ходе долговременного

Таблица № 1

Механический состав мелкозёма очищенных от нефти почв.

Наименование образца	Глубина взятия образца, см	мм, % фракции частиц						
		1.0-0.25	0.25-0.05	0.05-0.01	0.01-0.005	0.005-0.001	<0.001	<0.01
№ 1 (Балаханы)	0–35	5.76	63.80	16.00	13.24	1.20	–	7.2
№ 2 (Маштага)	0–35	4.97	75.43	3.20	16.00	0.40	–	16.40

Таблица № 2

Содержание и состав легко растворимых солей мелкозёма очищенных от нефти почв.

Наименование образца	Глубина взятия образца, см	Плотный остаток, %	мм, % фракции частиц						
			CO ₃ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ + K ⁺
№1 (Балаханы)	0–35	0.098	нет	<u>0.024</u> 0.40	<u>0.011</u> 0.32	<u>0.018</u> 0.32	<u>0.005</u> 0.27	<u>0.007</u> 0.58	<u>0.005</u> 0.19
№2(Маштага)	0–35	0.114	нет	<u>0.027</u> 0.44	<u>0.028</u> 0.80	<u>0.016</u> 0.35	<u>0.018</u> 0.95	<u>0.005</u> 0.47	<u>0.004</u> 0.22

Таблица № 3

Состав и сумма поглощенных оснований мелкозёма очищенных от нефти почв

Наименование образца	Глубина взятия образца, см	Состав поглощенных оснований, мг–экв на 100 г почвы			Сумма, мг–экв
		Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	
№ 1 (Балаханы)	0–35	4.7	1.4	нет	6.1
№ 2 (Маштага)	0–35	5.8	0.9	нет	6.7

пребывания в нефтезагрязненном почвенном профиле, в таблице № 4 приводятся физико-химические показатели и состав образцов чистой почвы, незагрязненной нефтью, выбранных из тех же районов нефтезагрязнения, что и образцы загрязненной почвы № 1 и № 2. Исходя из сопоставительного анализа механического состава исследуемых почв,

Таблица № 4

Основные физико-химические показатели серо-бурых почв центральной и северо-восточной части Абшеронского полуострова.

Глубина, см	Гумус, %	CaCO ₃ , %	Плотный ост., %	Состав поглощенных оснований, в мг-экв на 100 г почвы				Механический состав, мм, % фракции	
				Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	Na ⁺	Сумма	< 0.001	< 0.01
Серо-бурые почвы на ракушечных известняках									
0-10	1.90	21.1	1.498	15.1	5.0	0.7	20.8	8.24	23.12
10-35	0.96	21.5	0.660	9.4	11.8	1.1	22.3	7.64	21.28
Серо-бурые почвы на глинистых известняках									
0-15	1.45	5.2	0.678	14.9	8.2	2.1	25.8	27.12	57.04
15-40	1.07	7.8	1.376	14.5	2.8	1.6	18.9	26.8	53.28

установлена агрегация частиц < 0.001 мм с элементами «опесчанивания» почвы, находящейся в долговременном контакте с нефтью, в условиях нарушенной почвенной экологии. Кроме того, в почвах, находящихся под нефтяной нагрузкой, наблюдается опреснение их мелкозёма. Так, плотный остаток водной вытяжки на порядок меньше для тех же почв, но не нагруженных нефтью.

Со временем происходят изменения и в составе самой сырой нефти, просочившейся вглубь почвогрунтного тела и находящейся в тесном контакте с загрязненным мелкозёмом. Результаты этих исследований представлены на рис. 1 и в таблице № 5. Как видно из рис. 1 характерным для распределения остаточной нефти по глубине почвенного профиля является количественная неоднородность, которая указывает на сложность превращения сырой нефти, проникшей в почвенный профиль, в остаточную. Такому превращению содействует выветривание легкокипящих углеводородов из состава сырой нефти под влиянием климатических условий окружающей среды; вымывание нефти водой как грунтовой, так и дождеванием; биологическая деградация компонентов нефти. Распределение составляющих компо-

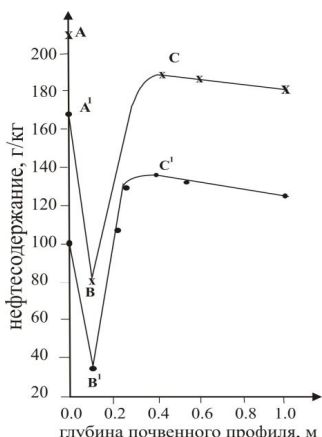


Рис. 1. Распределение остаточной нефти по глубине почвенного профиля после выветривания углеводородов (ABC зона выветривания). Пункт отбора почвы: х-Бузовна; — Балаханы.

нентов остаточной нефти – смол и асфальтенов, а также углеводородов нефти по глубине почвенного профиля представлено в таблице № 5. Как видно из данных этой таблицы смолистая часть остаточной нефти сконцентрирована в поверхностном слое почвенного профиля, а углеводороды её в своем большинстве распределяются в его нижних горизонтах, что подтверждает качественную неоднородность распределения остаточной нефти по нефтезагрязненному почвенному профилю. При движении нефти под действием сил гравитации вглубь почвы, происходит её естественное разделение на составляющие углеводороды и смолистую часть при непосредственном участии

частиц минералов, наделенных адсорбционной способностью. При этом проявляются все атрибуты процесса хроматографии, как физико-химического метода разделения сложных смесей, при котором компоненты распределяются между двумя фазами - жидкой (подвижной - нефть) и твердой (неподвижной - почва), с образованием зон адсорбции по глубине почвенного профиля. Были исследованы физико-химические показатели и химический состав остаточных нефтей, выделенных из нефтезагрязненных почвогрунтов. Основные свойства

Таблица № 5

Распределение компонентов нефти по глубине почвенного профиля.

Пункт отбора образцов нефтезагрязненной почвы	Глубина отбора образцов почвы, м	Распределение углеводородной и смолистой частей нефти по почвенному профилю, %	
		Углеводородная часть	Смолистая часть
Бузовны (образец 1)	поверхность	38.0	62.0
	0.1	85.0	15.0
	0.5	97.0	3.0
Балаханы (образец 2)	поверхность	41.6	58.4
	0.1	94.0	6.0
	0.5	95.9	4.1

выделенных нефтей представлены в таблице № 6. Обращает на себя внимание разложение остаточной нефти при ее фракционировании выше 160 °С. Очевидно, что разложение остаточной нефти, выделенной из нефтезагрязненной почвы, при нагреве в процессе её фракционирования происходит в условиях гетерогенного катализа при участии вошедших в ее состав коллоидных оксидов, активирующих адсорбированные на их поверхности молекулы остаточной нефти с последующей их деструкцией. Остаточная нефть, выделенная из нефтеза-

Таблица № 6

Основные физико-химические показатели и химический состав остаточных нефтей, выделенных из нефтезагрязненных почв полуострова Абшерон в Балаханах и Бузовнах.

Наименование показателя	Значение показателя для остаточной нефти		Метод испытания
	Балаханов	Бузовнов	
Фракционный состав, °С/% об.	100 -260/4,0	100-160/2,5	ГОСТ 2177
	>260- разложение	>160-разло- ложение	
	32-110/13	34-110/16	ASTMD1160
	110-155/17	115-155/27	
155-220/9,5	155-158- разложе- ние		
>225-разло- жение			
Содержание, мас. %:			
асфальтены	6,2	9,3	IP143
смолы	8,71	4,95	ГОСТ11826
парафины C ₁₉ -C ₃₅	1,16	1,23	ГОСТ11821
Вязкость при 50 °С, сСт	76.0	50.9	ASTMD 445
Плотность при 20 °С, кг/м ³	955	957	ГОСТ 3900
Зольность, мас. %	0.035	0.035	ASTMD 48
Массовая доля серы, мас. %	0.5	0.6	ASTMD4294
Температура вспышки, °С в закрытом тигле	95.0	93.0	ASTMD 93
Температура застывания, °С	-18	-21	ГОСТ20287

рязненной почвы полуострова Абшерон, может быть использована в качестве нефтяного топлива для котельных и технологических установок, т. к. требования на котельное топливо по ГОСТ 10585-99 соответствуют основным физико-химическим показателем остаточной нефти.

Нами экспериментально рассмотрены изменения поверхностных свойств минералов в случае проникновения нефти в почвенный профиль при адсорбции компонентов нефти на поверхности их частиц. Для экспериментов в качестве объектов исследований использовали кварц и кальцит. Оценку поверхностных свойств минералов проводили методом флокуляции, который служил показателем молекулярной природы их поверхности. Метод основан на количественном микроскопическом (Микроскоп «NEOFOT») исследовании флокуляции минеральных частиц непосредственным наблюдением за образованием агрегатов. На микрофотографиях (рис. 2), показывающих агрегацию кварца после

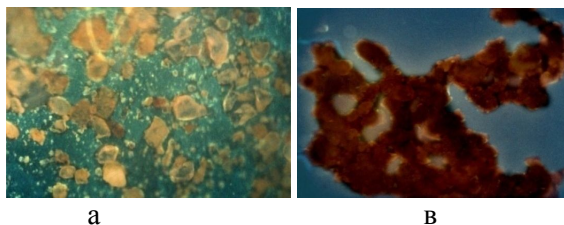


Рис. 2. Флокуляция образцов кварца (в) в воде после предварительной обработки толуольными растворами нефти чистых образцов кварца (а) (микрофотографии $\times 120$).

обработки минерала раствором нефти в толуоле, ясно выражен процесс агрегации. Такой же характер агрегации наблюдается и для кальцита. Согласно общей инженерно геологической классификации структур грунтов, и в соответствии с результатами проведенных вышеописанных экспериментов, нефтезагрязненные почвогрунты полуострова Абшерон можно отнести к третьему классу, называемому «агрегативный», согласно которому они состоят из агрегатов, зерен и полуагрегатов, связанных в единую систему нефтезагрязнителем, с характерной для него качественной и количественной неоднородностью распределения по глубине почвенного профиля. Если гидрофобные участки поверхности минеральных частиц принадлежат к различным частицам, то наряду с процессами изменения физико-химических свойств их поверхности в результате адсорбции компонентов нефти протекают процессы, связанные с образованием добавочных структурных связей и упрочнением почвогрунтовой массы в целом. Для поверхностного слоя почвогрунтов, где сосредоточена основная масса асфальтено-смолистых компонентов

нефти, следствием этого является образование твердой закированной поверхности нефтезагрязненных почвогрунтов длительного пребывания, что и наблюдается на нефтезагрязненных территориях Абшера.

Третья глава работы посвящена разработке технологии утилизации отходов бурения и нефтедобычи. Была разработана промывная технология утилизации нефтешламов и нефтезагрязненных почвогрунтов, основанная на их отмыве водным моющим раствором ПАВ с использованием органического растворителя.

Моющий процесс-это комплекс сложных явлений с большим разнообразием в составе и природе загрязнений, с большим разнообразием природы отмываемых поверхностей и многообразием применяемых моющих средств. Специфические особенности объекта исследования, т. е. нефтезагрязненной почвы, с её многообразием по составу минералов и свойств, заселённостью микробным сообществом и необходимостью проведения процесса отмыва в щадящих, мягких условиях по температуре и давлению для сохранения её жизнеспособности, требуют особых подходов при решении поставленной задачи её утилизации. Особенность подходов заключается в использовании теоретически обоснованных методов механического, химического и физико-химического техногенных воздействий на нефтезагрязненную почву. Набор используемых приемов и методов определяется необходимостью предоставления водно-моющему раствору при зачистке поверхностей частиц минералов благоприятных для него условий, а также максимального доступа к нефтезагрязнителю, находящемуся в пространстве пор и капилляров агрегированной структуры почвы.

Для обеспечения водному моющему раствору максимального доступа к нефтезагрязнителю минеральных частиц и, тем самым повышения эффективности и степени их очистки, были исследованы формы связи воды и компонентов нефти с поверхностью минеральных частиц в водных системах нефтезагрязненной почвы. Для нефти, являющейся составной частью жидкой фазы нефтезагрязненной почвы, по аналогии с водой и исходя из её химической природы, должны быть характерны такие же формы связи с поверхностью частиц твердой фазы почвы: адсорбционная, иммобилизованная и свободная. И действительно, адсорбционно-связанные компоненты нефти присутствуют в нефтезагрязненной почве в виде известного граничного слоя. Экспериментально нами доказано, что нефть в рассматриваемой системе присутствует и в иммобилизованном состоянии в составе агрегатов, в

их порах и капиллярах. Установление иммобилизации компонентов нефти в нефтезагрязненной почве имело большое значение для разработки эффективной технологии её очистки. Понимание того, что нефть на поверхности частиц почвогрунтов находится в составе агрегатов в иммобилизованном состоянии, привело к необходимости высвобождения её с переводом в свободное состояние доступными технологическими методами (механическое, физико-химическое воздействие) с разрушением агрегированной структуры почвы. При разрушении агрегатов происходит равномерное перераспределение жидкой фазы (нефть, вода) в объеме почвы с повышением дисперсности минеральных частиц, обеспечивая доступ к ним водного моющего раствора в процессе их очистки. Отмыв прилипшего слоя нефти к поверхности частиц загрязненной почвы можно осуществить только принудительным его диспергированием с отмываемой поверхности. Степень диспергирования нефти до состояния капелек в процессе отмыва поверхности минеральных частиц будет зависеть как от избытка механической работы, вводимую в моющую систему, так и от эмульгирующей способности моющего раствора, от значения межфазного поверхностного натяжения на границе нефть – водный раствор, $\sigma_{\text{нв}}$. Величина $\sigma_{\text{нв}}$ зависит от содержания в вымываемой воде и нефти ПАВ, и она тем меньше, чем больше концентрация ПАВ на границе раздела двух несмешивающихся фаз. Снижение $\sigma_{\text{нв}}$ приводит к проникновению водного раствора ПАВ в объем нефти на поверхности частиц минералов, оказывая на неё воздействие молекулярно-поверхностными процессами, диспергируя её с образованием капелек и, снижая краевой угол смачивания, обеспечивает отрыв нефтяных капелек с загрязненной поверхности. Следовательно снижение $\sigma_{\text{нв}}$ приводит к усилению молекулярно-поверхностных процессов воздействия на нефтезагрязнитель поверхности минеральных частиц почвы. В разработанной промывной технологии утилизации нефтезагрязненных почвогрунтов для усиления молекулярно-поверхностных процессов воздействия на нефтезагрязнитель, был использован метод разбавления нефтезагрязнителя, слоя нефти покрытия поверхности минеральных частиц, органическим растворителем. Разбавляя собой слой нефти покрытия минеральных частиц, органический растворитель способствует снижению $\sigma_{\text{нв}}$ с 17.5 эрг/см^2 до 11.5 эрг/см^2 . Обнаруженная закономерность снижения $\sigma_{\text{нв}}$ при разбавлении нефти органическим растворителем обусловлена активацией и высвобождением ПАВ самой нефти из межмолекулярного взаимодействия. Кроме того, органический растворитель

тель значительно снижает вязкость нефти в зависимости от степени её разбавления и ослабляет тем самым коагуляционные связи между гидрофобизованными минеральными частицами почвы. Для усиления молекулярно-поверхностных процессов воздействия на нефтезагрязнитель, для снижения $\sigma_{\text{нв}}$ в водно-моющем потоке использовали также гидроксид натрия и неионогенный ПАВ ОП-10. Гидроксид натрия в водном растворе, формируя щелочную среду, значительно снижает $\sigma_{\text{нв}}$ до 0.8 эрг/см^2 при его концентрации 0.06 мас. \% , обогащая водный раствор продуктами омыления кислот, входящих в состав остаточной нефти. Также значительно снижает $\sigma_{\text{нв}}$ до 5.3 эрг/см^2 ПАВ ОП-10 при его концентрации 0.1 мас. \% . Разработанные методы усиления молекулярно-поверхностных процессов воздействия на нефтезагрязнитель поверхности минеральных частиц почвогрунтов, были апробированы в экспериментах по изучению процесса отмыва нефтезагрязненных поверхностей кварцевых и стеклянных пластинок. Было установлено, что для эффективной очистки поверхностей пластинок необходимо обеспечить водно-моющему раствору: интенсивное перемешивание, свободный доступ к поверхности пластинок и максимально длинный торец пластинок для обеспечения максимального воздействия усилий потока, для срыва пленки активных компонентов нефти. Для придания торцевой линии максимальной длины необходимо разрушить очищаемые пластинки на множество осколков. На примере этих экспериментов было показано, что для эффективной очистки поверхности нефтезагрязненных минеральных частиц почвогрунтов по аналогии также необходимо обеспечить водно-моющему раствору свободный доступ к ним и интенсивное его перемешивание. Учитывая агрегированность структуры почвогрунтов и расположение остаточной нефти на трудно доступных для водно-моющего раствора поверхностях пор и капилляров, обеспечить высокую эффективность очистки поверхности минеральных частиц в этих условиях можно лишь разрушением их структуры, диспергированием агрегатов. При этом наиболее благоприятным является комплексный метод воздействия на почвогрунты с целью их очистки, совмещающий в себе одновременно протекающие параллельные процессы: вымывание нефтезагрязнителя водно-моющим раствором ПАВ, содержащим органический растворитель; интенсивное перемешивание жидкости моющего средства; разрушение агрегатов и отдельных кристаллов минералов и повышение их гидрофильности для предупреждения коалесценции капель нефти и ресорбции их к очищенной поверхности. Исходя из природы гидрофобных

поверхностей и стремление их к сцеплению, гидрофилизация обеспечивает скольжение их относительно друг к другу, не допуская совместного слияния. В работе показано гидрофилизующее действие коллоидного кремнезема SiO_2 и ПАВ ОП-10, оказываемая ими на нефтезагрязненную поверхность минеральных частиц почвогрунта. Также изучено влияние величины адсорбции ОП-10 на агрегативную устойчивость частиц нефтезагрязненной почвы, на взаимодействие между ними. Исследован также процесс седиментации водных суспензий.

Для технологии очистки нефтезагрязненной почвы представляет практический интерес седиментационная устойчивость технологических суспензий при максимально высокой концентрации ее дисперсной фазы и минимальном уровне ее вязкости. Важным фактором, во многом определяющим технологические свойства дисперсий, является их стабильность. Гидрофобные суспензии подвержены самопроизвольному агрегированию частиц дисперсной фазы под действием молекулярных сил. В таких суспензиях при достаточном числе частиц в единице объема коагуляция развивается в процессе седиментации и этот процесс оказывается связанным с той или иной формой коагуляционного структурообразования седиментационного осадка. В этой связи были исследованы формы структурообразования седиментационного осадка нефтезагрязненного порошка.

Водные суспензии порошка нефтезагрязненной почвы кинетически неустойчивы. В состоянии покоя для таких систем характерна седиментация взвешенных гидрофобных частиц, агрегативно неустойчивых в процессе стесненного осаждения. В результате осаждения частиц твердой фазы водной суспензии образуется осадок с определенной формой коагуляционной структуры. Степень агрегативной устойчивости водных суспензий минеральных частиц зависит от pH среды, значение которого оказывает влияние на природу поверхности частиц, на диссоциацию поверхностных групп частиц твердой фазы, определяет знак и величину их заряда. Исходя из этого, был изучен процесс седиментации порошка нефтезагрязненной почвы при осаждении её частиц из водной дисперсионной щелочной среды, представленной раствором гидроксида натрия с переменной массовой долей. Так, в области значений $\text{pH} = 12.4$ наблюдается выраженный минимум удельного объема седиментационных осадков, что указывает на наличие агрегативной устойчивости суспензий в этой области. Резкое увеличение удельных объемов седиментационных осадков как в слабощелочной, так и в сильнощелочной средах, свидетельствует о взаимо-

действии частиц, сопровождающееся структурообразованием суспензий. Повышение температуры водной суспензии нефтезагрязненного суглинка приводит к усилению гидрофобного взаимодействия нефтезагрязненных структурных единиц так, что объем осадка суспензий нефтезагрязненной почвы увеличивается с повышением температуры и имеет линейный характер зависимости. Результаты описанных выше исследований были использованы для расчёта объема технологических емкостей, аппаратов аппаратурной линии при разработке технологии утилизации нефтешламов и нефтезагрязненных почв, очистке их от нефтезагрязнителя при выполнении хоздоговорных работ. С 1996 г. в СКТБ КПМС с ОП НАНА проводили исследования по утилизации промысловых нефтешламов из нефтеотстойников промысла № 3 НГДУ Биби-Эйбатнефть с содержанием в их составе до 30 мас. % нефти. По заданию Производственного объединения по добыче нефти и газа на суше ГНКАР в рамках хозяйственного договора под шифром «Шлам-1» №8/247 от 01. 07. 1996 г. были проведены научно-исследовательские и опытно-конструкторские и проектные работы, разработана технологическая схема (рис. 3) с расчетом и выдачей спецификации оборудования, составлена монтажная схема и построена опытная установка утилизации промысловых нефтешламов и очистки нефтезагрязненных почво-грунтов производительностью 40 т/год по исходному загрязненному сырью в г. Сумгаите. За одну операцию на установке можно перерабатывать до 80 кг нефтезагрязненных отходов. На опытной установке была проведена отработка технологии утилизации промысловых нефтешламов из нефтеотстойника промысла № 3 НГДУ Биби-Эйбатнефть. При этом нефтешламы разделяли на нефть, воду и механические примеси согласно технологической схемы (рис. 3). Основой разработанной технологии является физико-химическое воздействие на измельченную нефтеносную породу методом экстракции с использованием органического растворителя в качестве экстрагента в противоточном реакторе с разделением твердой фазы и экстракта в водной щелочной среде. Процесс отмыва породы водным моющим щелочным раствором проводится при температуре 80-90 °С, органический растворитель регенерируется и возвращается на рецикл. Технология промывки породы водным моющим раствором обеспечивает безотходное производство с использованием частично оборотной воды. Потеря технологической воды происходит с подпиткой до 15 % от массы очищенной твердой фазы. Актом приемочных испытаний комиссией со стороны Производственного объединения по добыче неф-

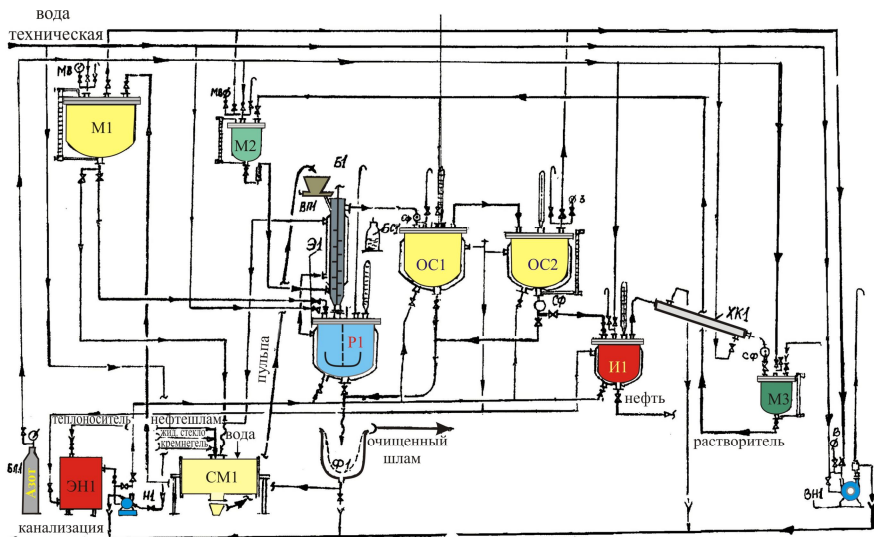


Рис. 3. Технологическая схема опытной установки утилизации промышленных нефтешламов и очистки нефтезагрязненных почвогрунтов. СМ-1 – смеситель; М-1, М-2, М-3 – мерники; Б-1 – бункер; Э-1 – экстрактор; Р-1 – реактор; ОС-1, ОС-2 – отстойники экстрактов; И-1 – испаритель; ХК1 – холодильник; ЭН1 – электронагреватель.

ти и газа на суше ГНКАР показано, что разработанная технология позволяет практически полностью извлекать нефть из шлама промышленных отстойников со степенью извлечения нефти более 95 %. Учитывая высокую эффективность и простоту технологического процесса, приемочная комиссия считает целесообразным проведение работ со стороны СКТБ КПМС с ОП НАНА для организации промышленного производства извлечения нефти из промышленных нефтешламов и оздоровления окружающей среды на территориях НГДУ. С 1999 г. по 2001 г. в Азербайджанской Республике Программа ТАСИС проводила работу в рамках проекта EAZ № 9801 по выявлению и отбору лучших из имеющихся местных технологий для очистки загрязненных нефтью почвогрунтов на полуострове Абшерон. Тестирование технологии очистки загрязненных нефтью почвогрунтов проводили по договору предоставления услуг с Программой ТАСИС персоналом СКТБ КПМС с ОП НАНА на опытной установке очистки нефтешламов, построенной в г. Сумгаите в 1996 г. Анализ материальных потоков пилотных установок на содержание воды и нефти в исходном и очищенном почвогрунте, а также анализ выделенной нефти проводили специалисты Программы ТАСИС. Участникам тестируемых технологий были представлены образцы загрязненных нефтью грунтов с широким диапазо-

ном по их минеральному составу и начальному содержанию в них нефти от 3.9 до 53.1 мас. %. Результаты тестирования технологии очистки загрязненных нефтью почвогрунтов представлены в таблице № 7. В основу технологического процесса извлечения нефти из загрязненного почвогрунта здесь положен механический, химический и физико-химический методы воздействия на нефтезагрязненный почвогрунт экстракцией нефти органическим растворителем в противотоке при нагреве до 40 °С с последующим разделением минеральной и органической фаз в среде водного раствора дефлокулянта. В отличие от процессов прямого отмыва нефтезагрязненных почвогрунтов водой, в экстракционном процессе с использованием органического растворителя вязкость экстракта – раствора нефти в органическом растворителе оказывается в сотни раз меньше, чем вязкость исходной нефти, что принципиально облегчает разделение органики и минеральной фазы.

Таблица № 7

Результаты тестирования технологии утилизации нефтешламов и очистки нефтезагрязненных почвогрунтов на опытной установке СКТЬБ КПМС с ОП НАНА

№	Район отбора загрязненного образца на Абшероне	Обозначение нефтезагрязненного и очищенного образца	Содержание нефти в пересчете на сухой грунт, г/кг	Степень очистки загрязненного образца, %
1	Маштаги	загрязненный	162.9	99
		очищенный	0.8	
2		загрязненный	41.5	98
		очищенный	0.7	
3	Бузовны	загрязненный	381.3	99
		очищенный	2.8	
4	Балаханы	загрязненный	90.7	96
		очищенный	2.8	

Кроме того, преимуществом технологии промывки грунта водным раствором является её универсальность, т. к. она обеспечивает высокую степень извлечения нефти из любой породы с любыми характеристиками органической и минеральной фаз. Рассматриваемая технология не изменяет состав и ценные природные свойства извлекаемой нефти и ограничивается нагревом перерабатываемого грунта не выше 40 °С, используемый органический растворитель регенерируется и возвращается в рецикл, при этом обеспечивается безотходное произ-

водство с использованием частично оборотной технологической воды.

Результатами работы Программы TACIS по тестированию различных технологий было установлено, что из имеющихся в Азерб. Республики предприятий – Владельцев технологий наилучшие показатели продемонстрировала технология СКТБ КПМС с ОП НАНА, показав 98 %-ную эффективность процесса при 99 % степени очистки нефтезагрязненного почвогрунта. Как известно, основным критерием рациональности производства является его экономичность. В этой связи показатели производства очистки почвогрунтов легли в основу расчёта технико-экономического обоснования процесса. Расчетами Программы TACIS показано, что производство очистки загрязненных почвогрунтов с использованием протестированной технологии, с высокой эффективностью решая экологические проблемы, становится высокорентабельным, прибыльным в случае коммерческой реализации выделяемой нефти (отчет TACIS проект EAZ № 9801). В этом отношении к переработке отходов бурения нефтедобычи требуется дифференцированный подход с учетом содержания в их составе нефти. Технико-экономическими показателями установлено, что утилизация амбарных донных осадков и нефтезагрязненных почвогрунтов с разделением фаз и выделением нефти становится выгодной только при их нефтесодержании больше 10 мас. %, когда их можно отнести к разряду вторичных минеральных ресурсов. Были также разработаны основы очистки нефтезагрязненного почвогрунта, содержащего в своем составе илистые частицы размером < 0.001 мм с рекомендациями о расширении аппаратурной линии технологической схемы существующей опытной установки с дополнением её такими аппаратами, как гидроциклон, центрифуга и сепаратор. Такие изменения аппаратурной линии технологической схемы опытной установки стали необходимыми для полноты отделения твердой фазы водной суспензии очищенной почвы и разделения эмульсионной воды на воду и нефть с допустимыми значениями их чистоты. Технологическая схема опытной установки очистки нефтезагрязненного почвогрунта, представлена на рис. 4. Рассчитанный и подобранный по каталогам перечень основного оборудования был выдан в виде спецификации. Для удаления части крупноразмерных мехпримесей, способных затруднить работу аппаратов, нефтезагрязненный почвогрунт проходит через вибросито. Процесс очистки состоит из следующих основных стадий:

- подготовка суспензии к отмыву в экстракторе и смесителе, сгущение суспензии в гидроциклоне,

- отмыть нефтезагрязненный почвогрунт в моющей ванне,
- выделение очищенного почвогрунта, воды и нефти в сепараторе, центрифуге, прессфильтре.

На стадии подготовки водной суспензии почвогрунта в экстракторе и смесителе

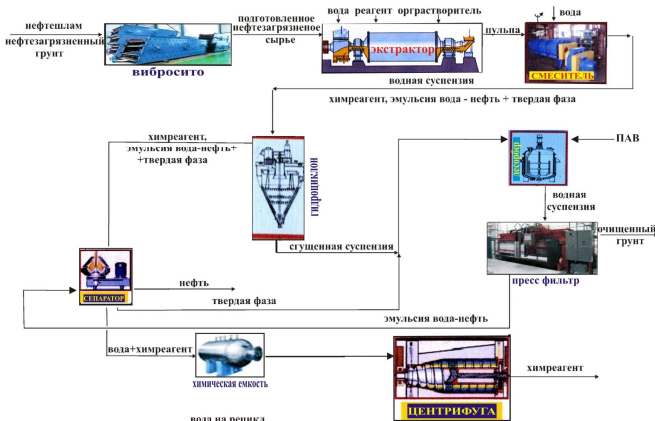


Рис. 4. Технологическая схема опытной установки очистки нефтезагрязненных глинистых почвогрунтов.

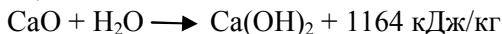
используется органический растворитель по природе сходный с нефтезагрязнителем, поэтому в дальнейшем он не выделяется и остается в составе выделенной нефти. Опытная установка предназначена для очистки нефтезагряз-

ренного почвогрунта с нефтесодержанием более 10 %, отмывом его водным моющим раствором ПАВ с разделением его на очищенную твердую фазу-глинистый почвогрунт, с остаточным содержанием нефтезагрязнителя в его составе менее 0.15 %; и жидкую фазу – воду и нефть. Возможен упрощенный вариант установки очистки нефтезагрязненного почвогрунта без оснастки ее аппаратурной линии дорогостоящими аппаратами, такими как сепаратор и центрифуга. В этом варианте на выходе из установки будет формироваться водонефтяная эмульсия с остаточным содержанием илистых механических примесей, которая передается на станцию подготовки нефти. В работе расчетом экономических показателей установки утилизации нефтезагрязненных отходов с использованием разработанной промывной технологии показано её преимущество и конкурентоспособность перед существующими технологиями.

Четвертая глава работы посвящена разработке технологии обезвреживания отходов бурения и нефтедобычи химическим методом, обезвреживающим составом на основе негашеной извести.

Технологический процесс обезвреживания отходов включает в себя смешение негашеной извести с нефтезагрязненным грунтом и

водой с последующим взаимодействием компонентов смеси между собой согласно реакции:



При гашении известь превращается в гашеную, наделенную химической активностью к компонентам грунта (кремнезём, глинозём) и адсорбционной способностью к нефтетоксикантам в его составе.

Общий недостаток технологий химического обезвреживания отходов – это зависимость степени обезвреживания экотоксикантов от эффективности перемешивания смеси отходов с реагентами и не абсолютная устойчивость продуктов обезвреживания, в виде капсул с иммобилизованными токсикантами, к атмосферному влиянию и микробному воздействию. Однако, существующие технологии химического обезвреживания экотоксикантов известкованием отходов привлекательны своей простотой и быстротой технологического исполнения. В связи с отмеченным, была разработана эмульсионная технология химического обезвреживания нефтесодержащих отходов ЭКОСАН. Научной основой разработанной эмульсионной технологии санации отходов обезвреживающим составом на основе извести является их консервирование в упрочняющей со временем известковой оболочке в состоянии высокодисперсного раздробления. Высокодисперсное раздробление нефтетоксикантов, нефти (нефтепродуктов), достигается эмульгированием их в составе почвогрунтов и нефтешламов до состояния бронированных капель с помощью твердого эмульгатора в технологическом процессе, предшествующему известкованию отходов. Особенности использования твердых эмульгаторов для получения высокодисперсных эмульсий (1 мкм и ниже) были положены в основу разработанной эмульсионной технологии обезвреживания отходов ЭКОСАН. Разработанная технология состоит из стадии эмульгирования нефтетоксикантов в составе отхода с получением суспензионно-эмульсионной системы и последующей стадии известкования её с консервированием нефтетоксикантов в известковой матрице в состоянии высокодисперсного раздробления. Для разработки эмульсионной технологии обезвреживания отходов ЭКОСАН были исследованы условия получения суспензионно-эмульсионной системы, высокодисперсных эмульсий типа М/В, в составе отходов. Технология разрабатывалась на основе экспериментальных лабораторных исследований, результаты которых апробированы на опытной установке обезвреживания отходов. В качестве модельной системы для получения эмульсий использовали 20% толуольный раствор остаточной нефти, выде-

ленной из загрязненной почвы района Балаханы. Для стабилизации эмульсий был использован твердый эмульгатор Na-форма природного бентонита (Азерб. Рес.), в некоторых экспериментах последний активировали электролитом FeCl_3 . Диспергирование с получением эмульсии проводили в стеклянном цилиндре объемом на 250 мл при непрерывном размешивании четырехлопастной электромешалкой пропеллерного типа с постоянным числом оборотов ~ 2000 об/мин. Толуольный раствор нефти вливали непрерывной струей с определенной скоростью ($0.8 \text{ см}^3/\text{сек}$) к дистиллированной воде в цилиндре (из расчёта конечного объемного отношения обеих фаз 1:1) при температуре 20 ± 1 °С. Полученные эмульсии проверяли на устойчивость в зависимости от содержания твердого эмульгатора в водной суспензии, концентрации электролита в водной фазе и значения её рН. Устойчивость эмульсий оценивалась по времени (τ , мин.) их самопроизвольного разрушения при стоянии с выделением «сливок». При разрушении эмульсий нефти довольно четко можно отметить лишь количество выделившегося водного слоя. Рассмотреть выделение самой нефти практически невозможно, поэтому мы считали весь верхний слой «сливками». 50 об. % «сливок» соответствует полному разделению эмульсии на водный и масляный слой. Наряду с эмульсиями, содержащими крупные капли нефти (со средним диаметром ~ 100 мкм), в ходе экспериментов образовывались эмульсии, содержащие мелкие капли нефти (со средним диаметром ~ 1 мкм), хорошо просматривающиеся на микрофотографии рис. 5 а, б.

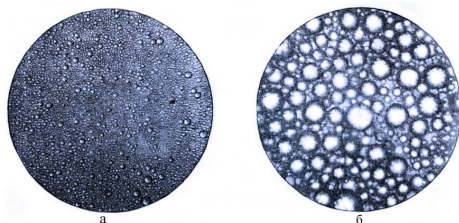


Рис. 5. Микрофотографии эмульсии нефть/вода стабилизированной бентонитовой глиной в качестве эмульгатора: а – суспензия бентонита с концентрацией его в водной фазе выше 5.0 мас.%; б – суспензия бентонита с концентрацией его в водной фазе 1.5 мас. %.

Наряду с эмульсиями, относительно быстро разрушающимися, в ходе экспериментов образовывались эмульсии, обладающие практически бесконечно устойчивостью ($\tau > 2-3$ суток) и обозначены на рис. 6 знаком ∞ . Как видно из зависимости устойчивости эмульсии τ – концентрация эмульгатора $C_{\text{ТВ}}$ на рис. 6(1) высокодисперсные частицы бентонита образуют эмульсии различной устойчивости в щелочной

водной среде при различных концентрациях твердой фазы. Достаточ-

но эффективное эмульгирование в щелочной водной среде получается только с использованием суспензии бентонита концентрацией выше 5.0 мас. %. Действие бентонита в технологии ЭКОСАН связано со способностью его частиц смачиваться одновременно обеими фазами эмульсии – водной и масляной, в результате чего эти частицы переходят на поверхность раздела образующихся капель нефти при диспергировании нефтетоксикантов, бронируя их твердыми оболочками. При оптимальном балансе в распределении на поверхности частиц глины гидро- и олеофильных участков образуются прямые устойчивые эмульсии типа М/В с защитным покрытие из пленки глины, прикрепленной на межфазной поверхности капель нефти своими олеофильными участками. В то же время другая часть поверхности пленки глины на каплях нефти остаётся гидрофильной, избирательно лучше смачивается внешней фазой – водой. Такая особенность защитного

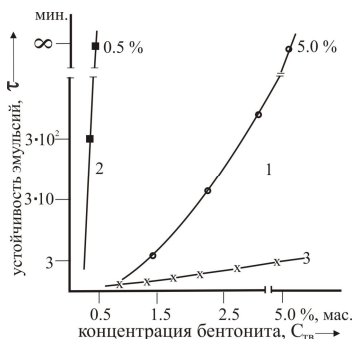


Рис. 6. Зависимость устойчивости эмульсий нефти от pH водной фазы, концентрации бентонита в суспензии и электролита FeCl₃ в водной фазе. 1 – Эмульсия нефти в суспензии бентонита pH водной фазы 8.0; 2 – Эмульсия нефти в суспензии бентонита, 0.03 мас. % FeCl₃ в водной фазе, pH водной фазы 8.0; 3 – Эмульсия нефти в суспензии бентонита, 0.03 мас. % FeCl₃ в водной фазе, pH водной фазы 7.0.

покрытия капель нефти прямой эмульсии является определяющей при последующем взаимодействии бронированных капель нефти с гидрофильной негашеной известью на второй стадии технологии ЭКОСАН, обеспечивая адсорбцию их на поверхности частиц извести. Для повышения эффективности обезвреживания отходов, адсорбционная способность бронированных капель нефти по отношению к поверхности частиц гидрофильной извести может быть усилена. Для усиления адсорбционной способности бронированных капель нефти по отношению к поверхности частиц гидрофильной извести необходимо диспергировать (пептизировать)

глинистые частицы. Обычно разрушение структуры глинистого раствора производят механическим воздействием на него методом интенсивного перемешивания с помощью диспергирующих устройств, диспергаторов со скоростью перемешивания более 500 об/мин. Для улучшения экономических показателей производства обезвреживания отходов необходимо было уменьшить количество ис-

пользуемого природного бентонита (ниже 5.0 мас. %). Для этого необходимо было усилить эмульгирующую способность бентонита снижением его гидрофильности. Такое активирование частиц глины было достигнуто использованием в качестве активатора электролита FeCl_3 в водной фазе. Как видно из рис. 6(2) добавка FeCl_3 в водную фазу в процессе эмульгирования нефти вызывает резкое повышение устойчивости эмульсии. При этом бесконечно устойчивая эмульсия образуется при содержании бентонита в водной суспензии на порядок меньше (0.5 мас. %), чем в отсутствие электролита (5.0 мас. %). Значительное снижение содержания твердого эмульгатора с использованием электролита FeCl_3 при получении стойкой эмульсии обязано оптимальной гидрофобизации поверхности его частиц и образованию защитного структурированного слоя на поверхности бронированных капель нефти. И первое, и второе связано с оптимальной концентрацией ионов водорода в водной фазе. Значение pH суспензии природного Na-бентонита находится в области 7.5-9.5, поэтому вещества кислого характера, входящие в состав нефти, по мере их нейтрализации, в момент образования эмульсии переходят из масляной фазы в водную в виде натриевых мыл, а электролит FeCl_3 образует основную соль железа в равновесных реакциях его гидролиза. Влияние концентрации электролита FeCl_3 и pH среды на гидрофильно-гидрофобный баланс поверхности частиц бентонита определяли методом изучения устойчивости эмульсий по времени жизни капли нефти на границе раздела нефть – 0.5 %-ная суспензия бентонита. Были найдены для каждого из исследуемых регуляторов его оптимальные значения и количество, необходимые для стабилизации эмульсий нефти, загущенных 0.5 %-ной суспензией Na-бентонита. Эффективность активирования суспензий бентонита электролитом FeCl_3 , зависит от его концентрации в дисперсионной среде. Поэтому для получения максимально устойчивой эмульсии нефти определяли максимальное время жизни капли нефти τ_m на границе раздела фаз в системе нефть - водный раствор FeCl_3 . В системе нефть – 0.5 %-ная суспензия Na-бентонита, активированного различным количеством FeCl_3 , τ_m капли нефти принимает различную устойчивость, достигает нескольких часов, тогда как τ_m капли нефти в суспензии неактивированного Na-бентонита всего 20 сек. Как видно из данных таблицы № 8, введение небольших количеств FeCl_3 значительно увеличивает устойчивость эмульсий. Оптимальной концентрацией в водной фазе электролита FeCl_3 , достаточной для активирования бентонита и образования устойчивой эмульсии нефть-вода, можно

Таблица № 8

Зависимость времени жизни капли нефти на границе раздела нефть – 0.5 % -ной суспензии Na-бентонита от концентрации FeCl_3 в водной фазе (рН водной фазы равен 8.0).

Концентрация FeCl_3 , мас. %.	Максимальное время жизни капли нефти, τ_m , сек.
-	20.0
0.01	128.0
0.02	403.0
0.03	7000.0
0.04	7010.0

считать равной 0.03 мас. %.

Зависимость времени жизни капли нефти в суспензии бентонита, активированного электролитом FeCl_3 , от рН водной фазы представлены в таблице № 9. Из данных таблицы видно, что время жизни капли нефти на границе раздела нефть-0.5 %-ная суспензия Na-бентонита,

Таблица № 9

Зависимость времени жизни капли нефти от изменения рН водной фазы в системе нефть-0.5 %-ная суспензия Na-бентонита, активированного 0.03 мас. % FeCl_3 .

рН водной фазы	9.0	8.0	7.0	6.0
Время жизни капли нефти, τ_m , сек.	6000.0	7000.0	700.0	26.0

активированного 0.03 мас. % FeCl_3 , значительно зависит от рН водной фазы. Оптимальным значением рН среды для образования устойчивой эмульсии нефть-вода можно считать равным 8.0-9.0. Подтверждением тому является результаты экспериментов по исследованию устойчивости эмульсий нефти, изображенные на рис. 6. Так, при эмульгировании нефти в суспензии бентонита и электролита FeCl_3 в водной фазе с рН равной 8.0 образуется устойчивая эмульсия при концентрации бентонита в суспензии равной 0.5 мас. %, рис. 6(2). При тех же условиях, но в нейтральной среде (рН равном 7.0) устойчивая эмульсия не образуется, что отражается на рис. 6(3). В этих экспериментах вызывает интерес дисперсность образуемых эмульсий, распределение капель нефти по размерам в зависимости от изменения рН водной фазы. Результаты микроисследований образуемых эмульсий определены средние размеры капель нефти дисперсной фазы этих эмульсий в за-

висимости от изменения рН водной фазы и представлен в таблице №10. Как видно из данных таблицы № 10 реакция среды водной фазы

Таблица № 10

Зависимость среднего размера капель нефти от изменения рН водной фазы эмульсий нефть-вода.

Условия эмульгирования	концентрация FeCl ₃ , мас. %	0.03	-	0.03
	концентрация бентонита, мас. %	0.5	5.0	0.5
	рН, водной фазы	7.0	8.0	8.0
Средний размер капель нефти, мкм		126.0	1.3	0.96
Устойчивость эмульсий, мин		3.0	∞	∞

имеет большое значение в процессе эмульгирования нефти в изучаемых условиях. Так при сравнительно небольшом содержании бентонита (0.5 мас. %), активированного 0.03 мас. % FeCl₃ при рН водной фазы равном 8.0 средний размер капель нефти равен 0.96 мкм. При отсутствии в эмульсионной системе активатора FeCl₃, но при сравнительно большом содержании бентонита (5.0 мас. %) и рН, равном 8.0 получается устойчивые эмульсии с размером капель 1.3 мкм. В этих же условиях эмульгирования, но в нейтральной среде водной фазы средний размер капель нефти резко увеличивается до 126 мкм. В сравниваемых экспериментах очень различаются и устойчивость образуемых эмульсий при их несопоставимых значениях соответственно ∞ и 3.0 мин. Для обезвреживания нефтешламов входящую в их состав связанную воду в эмульгированном состоянии обратной эмульсии необходимо высвободить для взаимодействия её с негашеной известью в процессе известкования суспензионно-эмульсионной системы второй стадии технологии ЭКОСАН. Для высвобождения связанной воды в составе нефтешламов, был использован дезэмульгатор ПАВ ОП-10, концентрацией в водной фазе 0.5 мас. %. Результаты вышеизложенных исследований получения высокодисперсных устойчивых эмульсий нефть/вода были использованы для разработки технологии обезвреживания отходов ЭКОСАН. Технология ЭКОСАН была отработана на построенной опытной установке обезвреживания отходов в г. Сумгаите и внедрена в практику НГДУ, при выполнении хоздоговора. Для разработки технологии обезвреживания отходов был использован донный осадок шламонакопителей, выбранный из шламового амбара нефтяного промысла Кичик Харамы и нефтезагрязненный почвогрунт, выбранный из мест загрязнения вокруг шламонакопителя. Для полу-

чения суспензионно-эмульсионной системы в качестве эмульгатора прямой эмульсии типа М/В была использована бентонитовая глина Бейлаганского месторождения (Азерб. Респ.)

В таблице № 11 представлен материальный баланс получения

Таблица № 11

Материальный баланс получения суспензионно-эмульсионной системы.

Взято			Получено		
Компонент	кг	%	Компонент	кг	%
1. Нефтешлам	878.9	87.9	1. Суспензионно-эмульсионная система,		
в. т. ч.			в. т. ч.		
а. нефть	212.4	-	а. нефть	212.2	21.2
б. мехпримеси	424.2	-	б. мехпримеси	424.2	42.4
в. вода	233.9	-	в. вода	315.9	31.6
г. тяжелые металлы	8.8	-	г. тяжелые металлы	8.8	0.9
2. Вода дополнительная	82.0	8.2	д. ПАВ ОП-10	1.6	0.2
3. ПАВ ОП-10	1.6	0.2	е. Na-бентонит	37.5	3.7
4. Na-бентонит	37.5	3.7			
Итого:	1000.0	100.0	Итого:	1000.0	100.0

суспензионно-эмульсионной системы (расчет на 1 т системы) с использованием Na-бентонита в качестве эмульгатора нефти в составе нефтешлама.

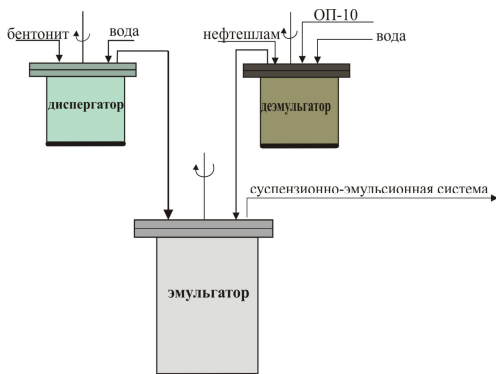


Рис. 7. Технологическая схема и схема материальных потоков процесса получения суспензионно-эмульсионной системы на первой стадии технологии ЭКОСАН.

Отработку технологии осуществляли на аппаратурной линии, включающей диспергатор, деэмульгатор и эмульгатор, представленные смесителями диспергаторами серии СД. Технологическая схема и схема материальных потоков получения суспензионно-эмульсионной системы представлены на рис. 7. Суспензионно-эмульсионную систему получали

интенсивным (2000 об/мин) перемешиванием нефтешлама с водной суспензией Na-бентонита в эмульгаторе-смесителе. Нефтешлам пред-

варительно интенсивно (2000 об/мин) перемешивали в деэмульгаторе с 0.5 мас. % водным раствором ПАВ ОП-10 для деэмульгирования обратной эмульсии. Перед подачей в эмульгатор-смеситель водную суспензию Na-бентонита интенсивно (2000 об/мин) перемешивали в диспергаторе-смесителе. На опытной установке обезвреживания отходов изучали зависимость образования среднеарифметического диаметра капель эмульсий типа нефть/вода в суспензионно-эмульсионной системе от частоты вращения диспергатора эмульгатора-смесителя. Размеры капель в приготовленных образцах суспензионно-эмульсионной системы определяли микрофотографическим методом с помощью оптического анализатора размеров частиц. Установлено, что с увеличением угловой скорости вращения диспергатора эмульгатора-смесителя уменьшается средний размер капель нефти (нефтепродуктов). При этом оптимальной частотой вращения диспергатора является 2000 об/мин при среднеарифметическом диаметре капель нефти (нефтепродуктов) в образцах суспензионно-эмульсионной системы, равном 1.47 мкм. Эффективность обезвреживания отходов известкованием суспензионно-эмульсионной системы оценивали по показателям прочности продуктов обезвреживания отходов, их водо- и морозоустойчивости, а также щелочности и загрязненности нефтью (нефтепродуктами) и соединениями тяжелых металлов их водной вытяжки. Прочность известковой оболочки формируется новообразованиями (кальциевые гидросиликаты, гидроалюминаты и карбонаты) при взаимодействии $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с CO_2 , кремнезёмом и глинозёмом – компонентами отходов и обезвреживающего состава. В процессе гашения известки значение рН водной вытяжки продуктов обезвреживания достигает 12 и выше при его значениях безопасных для почвенной экологии не более 8.5. Снижение щелочности водной вытяжки зависит от содержания в технологической смеси активного кремнезёма, являющегося носителем кислотных свойств и нейтрализующего избыточный $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Что касается обезвреживания ионов тяжелых металлов, то одна часть из них вследствие повышенной щелочности среды превращается в нерастворимые в воде гидроксиды металлов и остаётся в капсулированной матрице продуктов обезвреживания. Другая часть адсорбируется силикагелем и также остаётся иммобилизованной в капсулированной матрице продуктов обезвреживания.

Исходя из того, что эффективность обезвреживания отходов обеспечивается свойствами новообразований – продуктов взаимодействия $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с кремнезёмом и глинозёмом, в обезвреживающем сос-

таве, кроме негашеной извести использовали молотые отработанный силикагель и кварцевый песок в качестве кремнезёмистых добавок, а также природный бентонит в качестве глинозёмистой (гранулометрической) добавки. В качестве объекта исследований использовали суспензионно-эмульсионную систему, полученную согласно материального баланса (таблица № 11). Для исследований были использованы образцы силикагеля бывшего в употреблении в течении одного года на компрессорной станции установки подготовки природного газа к транспорту. В работе приводятся изученные некоторые свойства отработанного силикагеля: водопоглащаемость – 15.0 мас. %; концентрация органических веществ водной вытяжки – 12.1 мг/л и рН водной вытяжки 7.32.

Силикагель и кварцевый песок перед употреблением измельчали на лабораторной вибромельнице до степени дисперсности, при которой не менее 95.5 мас. % просачивается сквозь сито отверстиями №02 и № 008 по ГОСТ 6613-88. Активность кремнезёмистого компонента, приобретаемая в процессе измельчения, можно оценить по растворимости в воде при комнатной температуре. В работе изучали условия измельчения песка и силикагеля для оптимизации их дисперсности с получением наибольшей их активности (растворимости в воде). Активность кремнезёмистых компонентов характеризовали его равновесной концентрацией при растворении в воде, достигаемой через 10 дней выдержки образцов при комнатной температуре. Необходимые для исследования порошки кварцевого песка и силикагеля приготавливали путем измельчения в вибромельнице сухим способом. Продолжительность измельчения составила 1; 2; 4; 8; и 16 мин. Количество кремнезёма в водном растворе измеряли фотоколориметрическим методом. Из результатов проведенных экспериментов установлено оптимальное время измельчения силикагеля и кварцевого песка, которое нами принято 16 мин. В условиях оптимального времени измельчения кварцевого песка удельная поверхность его частиц достигает 5.1 м²/г, а равновесная концентрация кремнекислоты в водном растворе при растворении в воде такого песка равна 73.0 мг/л. Растворимость тонкоизмельченного аморфного силикагеля в условиях оптимального времени измельчения (удельная поверхность 5.1 м²/г) при комнатной температуре достигает 115 мг/л.

Обезвреживание отходов на стадии известкования суспензионно-эмульсионной системы происходит в ходе перемешивания её с порошкообразным обезвреживающим составом. Практический интерес

представляет применение скоростных методов смешивания реагентов, позволяющие значительно уменьшить диффузионное торможение в системе $\text{CaO} - \text{H}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ и таким образом интенсифицировать процесс обезвреживания. На рис. 8. приведена схема экспериментальной установки обезвреживания отходов, использованная для отработки технологии ЭКОСАН в лабораторных условиях. Эксперименты проводили в центробежно-лопастном реакторе-смесителе периодического действия с лопастным вертикально расположенным перемешивающим устройством. Порошкообразный материал обезвреживающего состава загружали в реактор-смеситель порциями через его крышку. Суспензионно-эмульсионную систему дозировали через форсунку в объем реактора-смесителя на поверхность частиц порошка. В реактор-смеситель помещали навеску порошка обезвреживающего состава, совместно измельченные негашеная известь (70 мас. %) и силикагель (30 мас. %), и туда же при интенсивном перемешивании порошка мешалкой с частотой вращения вала перемешивающего устройства $800-1000 \text{ мин}^{-1}$ вводили суспензионно-эмульсионную систему с составом согласно материального баланса (таблица №11). Расчет водоизвесткового отношения производили исходя из содержания воды в обезвреживаемом нефтешламе и стехиометрического количества воды, необходимой для гашения активной CaO в обезвреживаемом составе, затем производили корректировку содержания воды в суспензионно-эмульсионной системе с учётом водопоглощаемости силикагеля. От начала эксперимента после загрузки в реактор-смеситель навески порошка обезвреживающего состава непрерывно отмечали изменения его внешнего состояния и температуры. Для того чтобы избежать пыления порошка жидкую суспензионно-эмульсионную систему подавали импульсно. При смешении жидкого связующего с порошком происходит проникновение жидких компонентов в поры порошкообразного материала. Соударяясь между собой и рабочими органами аппарата, частицы по-

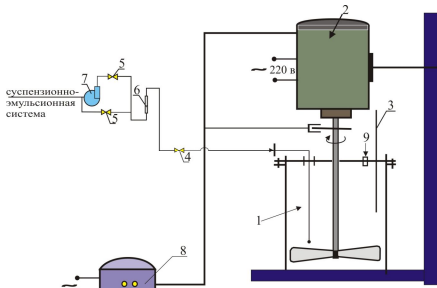


Рис. 8. Схема экспериментальной установки обезвреживания отходов, использованная для отработки технологии ЭКОСАН. 1-реактор-смеситель; 2-привод; 3-термометр; 4-вентиль регулирующий (игольчатый); 5-вентиль запорный; 6-ротаметр; 7-насос; 8-пульт управления; 9-патрубок для порошка.

в центробежно-лопастном реакторе-смесителе периодического действия с лопастным вертикально расположенным перемешивающим устройством. Порошкообразный материал обезвреживающего состава загружали в реактор-смеситель порциями через его крышку. Суспензионно-эмульсионную систему дозировали через форсунку в объем реактора-смесителя на поверхность частиц порошка. В реактор-смеситель помещали навеску порошка обезвреживающего состава, совместно измельченные негашеная известь (70 мас. %) и силикагель (30 мас. %), и туда же при интенсивном перемешивании порошка мешалкой с частотой вращения вала перемешивающего устройства $800-1000 \text{ мин}^{-1}$ вводили суспензионно-эмульсионную систему с составом согласно материального баланса (таблица №11). Расчет водоизвесткового отношения производили исходя из содержания воды в обезвреживаемом нефтешламе и стехиометрического количества воды, необходимой для гашения активной CaO в обезвреживаемом составе, затем производили корректировку содержания воды в суспензионно-эмульсионной системе с учётом водопоглощаемости силикагеля. От начала эксперимента после загрузки в реактор-смеситель навески порошка обезвреживающего состава непрерывно отмечали изменения его внешнего состояния и температуры. Для того чтобы избежать пыления порошка жидкую суспензионно-эмульсионную систему подавали импульсно. При смешении жидкого связующего с порошком происходит проникновение жидких компонентов в поры порошкообразного материала. Соударяясь между собой и рабочими органами аппарата, частицы по-

вводили суспензионно-эмульсионную систему с составом согласно материального баланса (таблица №11). Расчет водоизвесткового отношения производили исходя из содержания воды в обезвреживаемом нефтешламе и стехиометрического количества воды, необходимой для гашения активной CaO в обезвреживаемом составе, затем производили корректировку содержания воды в суспензионно-эмульсионной системе с учётом водопоглощаемости силикагеля. От начала эксперимента после загрузки в реактор-смеситель навески порошка обезвреживающего состава непрерывно отмечали изменения его внешнего состояния и температуры. Для того чтобы избежать пыления порошка жидкую суспензионно-эмульсионную систему подавали импульсно. При смешении жидкого связующего с порошком происходит проникновение жидких компонентов в поры порошкообразного материала. Соударяясь между собой и рабочими органами аппарата, частицы по-

рошка равномерно поглощают жидкое связующее и начинают слипаться и укрупняться. При этом порошкообразный материал превращается в рыхлую увлажненную рассыпчатую крупку. Для предотвращения образования слипшейся массы за счёт выделения влаги из материала, в смеситель вводится порошкообразный Na-бентонит в качестве припудривателя. Кроме того, припудривание улучшает и выгрузку шихты из смесителя. Через некоторое время интенсивного перемешивания шихты наблюдается резкий подъём температуры до максимального значения. За время подъема температуры при интенсивном перемешивании шихта из увлажненной крупки переходит в сухой порошкообразный материал, затем температура её начинает уменьшаться. Характер процесса обезвреживания нефтешлама известкованием суспензионно-эмульсионной системы в скоростном реакторе-смесителе представлен на рис. 9. Как видно из зависимости рис. 9 из всего времени, пошедшего на проведение процесса обезвреживания нефтешлама известкованием суспензионно-эмульсионной системы, можно условно выделить два периода времени. Один период, начиная от момента загрузки реактора-смесителя всеми исходными компонентами до момента резкого повышения температуры шихты, характеризуется отсутствием изменения её температуры и является периодом механического перераспределения компонентов, периодом их гомогенизации и подготовки их к химическому взаимодействию. Другой период времени, начиная от момента резкого повышения температуры шихты до достижения её максимального значения, является периодом, в течении которого происходит экзотермическая реакция гидратации извести. В результате химической реакции не только повышается температура шихты, но и меняется химический состав материала шихты с образованием порошкообразного продукта обезвреживания. Экспериментами показано, что выгрузку шихты из реактора-смесителя можно произвести по завершении периода гомогенизации, тогда реакция гидратации извести и образование порошкообразного продукта обезвреживания будет происходить вне реактора-смесителя. Изменения

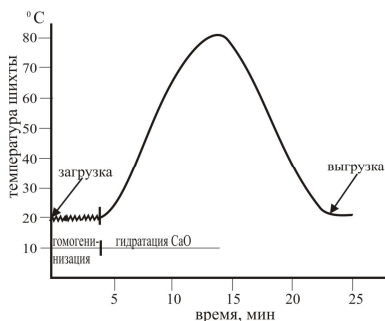


Рис. 9. Характер процесса обезвреживания нефтешлама в реакторе-смесителе.

го происходит экзотермическая реакция гидратации извести. В результате химической реакции не только повышается температура шихты, но и меняется химический состав материала шихты с образованием порошкообразного продукта обезвреживания. Экспериментами показано, что выгрузку шихты из реактора-смесителя можно произвести по завершении периода гомогенизации, тогда реакция гидратации извести и образование порошкообразного продукта обезвреживания будет происходить вне реактора-смесителя. Изменения

внешнего вида и температуры шихты, сопровождающие процесс обезвреживания нефтешлама, в реакторе-смесителе на экспериментальной установке представлено в таблице №.12. Экспериментами установлено, что период гомогенизации шихты имеет большое значение, т.к.

Таблица № 12

Изменения внешнего вида шихты в реакторе-смесителе в ходе обезвреживания нефтешлама (частота вращения вала 900 мин⁻¹).

Хронометраж действий по обезвреживанию	Текущее время отбора пробы, мин	Температура шихты, °С	Внешний вид шихты
Загрузка шихты	-	21	Порошок белого цвета
Включение перемешивающего устройства.	-	21	Порошок белого цвета
Наблюдение	0.5	21.3	Порошок белого цвета
Впрыск ж. ф.	1.0	21.4	Мелкая крупка серо-коричневого цвета
Впрыск ж. ф.	2.0	21.5	Укрупнение частиц, материал темно-серо-коричневого цвета
Опудривание, впрыск ж. ф.	3.0	22.0	Крупка темно-серо-коричневого цвета
Опудривание, впрыск ж. ф.	4.0	30, резкий подем температуры	Крупка темно-серо-коричневого цвета
Наблюдение	12.0	81	Порошок тёмно-серо-коричневого цвета
Выключение перемешивающего устройства	13.5	79	Порошок тёмно-серо-коричневого цвета

он оказывает влияние на качество продуктов обезвреживания, их экологическую безопасность и эффективность процесса. Для достижения высокой эффективности процесса обезвреживания нефтешлама за этот отрезок времени в реакторе-смесителе должна быть достигнута предельная однородность шихты, обеспечиваемая конструктивными параметрами реактора-смесителя, перемешивающего устройства. Такой вывод был сделан из исследований зависимости эффективности процесса обезвреживания нефтешлама от частоты вращения вала переме-

шивающего устройства. Эффективность обезвреживания нефтешлама рассчитывали по показателям концентрации нефти (нефтепродуктов) в водной вытяжке из продуктов обезвреживания и исходного нефтешлама. Кроме того, сделанный вывод был подтвержден расчётом мощности, затрачиваемой на перемешивание различных масс перемешиваемого материала в зависимости от частоты вращения лопастной мешалки. Как видно из результатов проведенных экспериментов (таблица № 13) при частоте вращения вала перемешивающего устройства $800 \div 900 \text{ мин}^{-1}$ эффективность обезвреживания нефтешлама достигает 92.2 %.

Таблица № 13

Эффективность обезвреживания нефтешлама в зависимости от частоты вращения вала перемешивающего устройства реактора-смесителя.

Частота вращения вала, мин^{-1}	Концентрация нефти (нефтепродуктов) в водной вытяжке, мг/л	Эффективность обезвреживания нефтешламов, %
-	3.611	-
600	0.410	88.6
700	0.351	90.3
800	0.280	92.2
900	0.280	92.2

Расчет мощности потребляемой приводом лопастного смесителя производили согласно методики определения коэффициентов сопротивления перемешиваемых сред в смесителях с лопастной и рамной мешалками по формуле;

$$N = \int_r^R dP \cdot v$$

где dP – сила действующая на элементарную площадку, Н;

v – скорость вращения элементарной площадки, м/с;

r – внутренний радиус лопасти мешалки, м

R – наружный радиус лопасти мешалки, м

Сила сопротивления, действующая на элементарную площадку со стороны перемешиваемой среды, составит:

$$dP = \zeta_c \cdot \rho_n \cdot b \cdot \omega^2 \cdot x^2 \cdot dx, \quad \text{где,}$$

ζ_c – коэффициент сопротивления среды;

ρ_n – насыпная плотность перемешиваемой среды, кг/м^3 ;

b – высота лопасти, м

ω – угловая скорость вращения лопасти мешалки, рад/с ;

x – расстояние от оси до элементарной площадки, м;
 d_x – ширина элементарной площадки.

Теоретическими исследованиями и практикой последних лет подтверждено, что наиболее быстро процесс смешивания порошкообразных материалов происходит при высокой скорости циркуляции масс смеси вдоль и поперек корпуса смесителя, интенсивном вертикальном их движении (эффект кипения смеси) и впрыске связующего (жидкого материала) в смесь в распыленном состоянии. В смесителях с быстровращающимися роторами используются эффект механического псевдооживления порошкообразного материала. При быстром вращении ротора с несколькими лопастями в массе сыпучего материала последний переходит в псевдооживленное состояние.

Состояние псевдооживления характеризуется значительным уменьшением сопротивления перемешиваемого материала лопастному воздействию перемешивающего устройства, что подтверждается результатами экспериментов и расчетом мощности, затрачиваемой на перемешивание компонентов обезвреживаемого материала при различной массе его загрузки в корпус реактора-смесителя (рис. 10). Полученные результаты экспериментов согласуются с описанием этапов

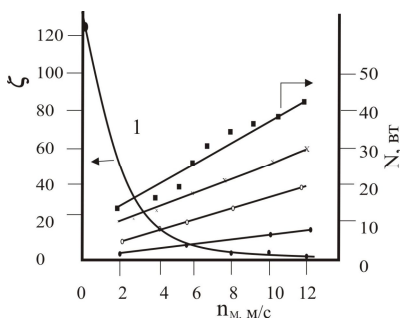


Рис. 10. 1 – Зависимость коэффициента сопротивления перемешиваемой среды ζ от частоты вращения мешалки перемешивающего устройства n_m ; 2 – Зависимость мощности затрачиваемой на процесс перемешивания порошка обезвреживающего состава от частоты вращения мешалки при различной массе загруженного сыпучего материала M_n : \bullet – 0,10 кг; \circ – 0,20 кг; \times – 0,25 кг; \blacksquare – 0,30 кг

последовательных стадий механического псевдооживления при перемешивании сыпучих материалов в скоростном центробежно-лопастном реакторе-смесителе. И действительно, результатами наших экспериментов установлено влияние массы загрузки в корпус смесителя порошка обезвреживающего состава на изменение мощности затрачиваемой на его перемешивание в реакторе-смесителе (рис. 10). Как видно увеличение массы загрузки в корпус реактора смесителя приводит к увеличению мощности потребляемой его приводом. Вращение мешалки при низких частотах и загрузке в

корпус реактора-смесителя сравнительно большого количества материала (0,30 кг) стопорится, прерывается.

В ходе проведения НИР в лабораторных условиях оптимизировали состав технологической смеси обезвреживающего состава, изучали влияние её компонентов на свойства продуктов обезвреживания, формирующих их экологическую безопасность и эффективность процесса обезвреживания. Была исследована характеристика дисперсности и гранулометрический состав измельченных образцов кварцевого песка и б. у. силикагеля и предел прочности образцов отходов. Предел прочности образцов обезвреженных отходов за 28 суток их хранения достигает 2.8 МПа. Содержание остаточного $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в обезвреженных отходах за 28 суток приходит к 0.0 мас. %, а pH их водной вытяжки за то же время хранения с 12.9 снизилось до 7.8. Были исследованы водо- и морозоустойчивость образцов продуктов обезвреживания отходов под действием попеременного их замораживания и оттаивания в водонасыщенной состоянии. Было установлено, что механическая прочность образцов продуктов обезвреживания отходов, обезвреженных полученных согласно условий технологии ЭКОСАН, непрерывно увеличивается вплоть до 200 циклов, что подтверждает их водо- и морозоустойчивость.

Результаты вышеизложенных исследований, условий известкования отходов бурения и нефтедобычи были использованы для разработки технологии их обезвреживания. В таблице № 14 представлен материальный баланс процесса известкования суспензионно-эмульсионной системы.

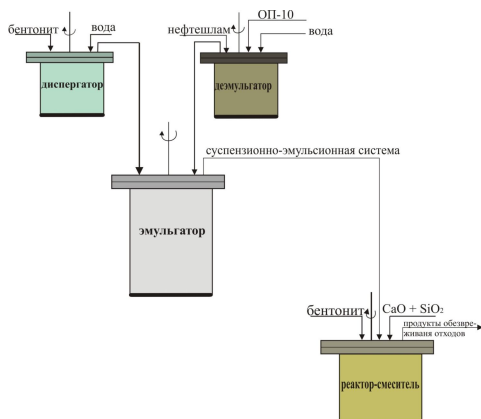


Рис.11. Технологическая схема обезвреживания отходов бурения и нефтедобычи с использованием технологии ЭКОСАН.

Для составления аппаратурной технологической схемы опытной установки обезвреживания нефтешлама по каталогу подбирали реактор-смеситель - периодического действия, руководствуясь данными материального баланса и расчётом аппаратуры, его емкостного состава. Для опытной установки обезвреживания отходов была разработана аппаратурно-технологическая схема с использованием высокоско-

Таблица № 14

Материальный баланс известкования суспензионно-эмульсионной системы.

	Взято		Получено	
	кг.	мас. %	кг.	мас. %
I. Суспензионно-эмульсионная система,	445.1	44.5		
в. т. ч.				
1. нефтешлам	391.2	-		
в. т. ч.				
а. мех. примеси	188.2	-		
б. вода	104.8	-		
в. нефть	94.3	-		
г. тяжелые металлы	3.9	-		
2. Вода дополнительная	36.5	-		
3. ПАВ ОП-10	0.7	-		
4. На-бентонит	16.7	-		
II. Обезвреживающий Состав,	554.9	55.5		
в. т. ч.				
1. Известь негашеная	388.2	-		
в. т. ч.				
а. СаО	350.0	-		
б. примеси	38.2	-		
2. Силикагель б. у.	154.0	-		
3. На-бентонит	12.7	-		
Итого:	1000.0	100.0	Итого:	1000.0 100.0

ростного реактора-смесителя типа ТЛ-035 (рис. 11). Технические характеристики ТЛ-035 представлена в таблице № 15. Реактор-смеситель типа ТЛ-035 предназначен для получения гомогенных смесей и гранулированных продуктов, для отработки технологий и наработки опытных партии. Загрузка материала в камеру реактора-смесителя происходит через лючок в крышке или непосредственно в камеру. Выгрузка продукта обезвреживания производится через лючок или из снятой камеры. Камера быстросъемная крепится с помощью специальных замков. Необходимые временные и скоростные режимы вращения ротора обеспечиваются частотным регулятором.

Таблица № 15

Технические характеристики высокоскоростного реактора-смесителя периодического действия, принятого для опытной установки обезвреживания отходов.

Тип	Габариты аппарата (длина, ширина, высота), мм	Разовая загрузка, мах, кг	Загрузка/ выгрузка	Частота вращения ротора, мин ⁻¹ (окружная скорость на концах лопаток ротора, м/с)
ГЛ-035	700x700x1100	10.0	Ручная через крышку	3000 (12-25)

Производительность реактора-смесителя ограничена величиной разовой загрузки сырья и длительностью процесса смешивания (период гомогенизации) и процесса известкования (период гомогенизации) суспензионно-эмульсионной системы. Общее время одного цикла, включая время загрузки и выгрузки материала и продукта обезвреживания, составляет в пределах 15 мин.

Пятая глава работы посвящена разработке способов рекультивации нефтезагрязненных почвогрунтов и шламовых амбаров, рекомендаций и мероприятий по рекультивации нефтезагрязненных почвогрунтов, а также нормативных показателей их уровня загрязнения. Почвы с низким потенциалом самоочищения и с высоким нефтесодержанием подлежат санации и рекультивации, т. к. без этих мероприятий они не выйдут из деградации. До последнего времени научнообоснованные методы и способы ликвидации последствий загрязненных территорий отходами бурения и нефтедобычи отсутствовали, а известные и используемые для восстановления почвогрунтов не являются вполне приемлемыми. Так, обработка почвы сольвентами приводит к частичному или полному уничтожению в ней колонии микроорганизмов, что приводит соответственно к обеднению почвенного состава и уничтожению её плодородных свойств. Срезка загрязненного слоя почвогрунта приводит к образованию новых очагов загрязнения. В результате срезки появляются места с почвенным голоданием. Неприемлемыми методами и способами восстановления почвогрунтов, загрязненных отходами, являются также методы, основанные на их использовании без учета этапности естественной деградации нефти в почве. На последнем этапе естественного разрушения нефти её смолисто-асфальтеновые компоненты образуют на загрязненной поверхности сплошные жесткие корочки – так называемые кыры, прочно цемен-

тирующие гумусовый горизонт почвы. Такой сценарий характерен для территорий долговременного загрязнения отходами бурения и нефтедобычи полуострова Абшерон. В основе используемых методов и способов для рекультивации в этом случае положен съём верхнего закированного слоя с последующими перепашкой, рыхлением и засыпкой песком остальной часть загрязненного участка. При этом снятый закированный слой почвы перемещается в могильники. Такая технология приводит лишь к временному облагораживанию уродливого пейзажа и достижению приемлемых концентраций нефти в «верхнем» (привозном или вывернутым нижележащем) слое почвогрунта. На самом же деле происходит захоронение и консервация нефти в нижележащих слоях, создаются новые могильники из закированного поверхностного слоя. При этом значительная часть остаточной нефти постепенно мигрирует с водой вверх, увеличивая ее концентрацию в пострекультивационной период вплоть до фитотоксичного уровня.

В связи с вышеизложенным были проведены лабораторные и полевые НИР и разработаны способ рекультивации нефтезагрязненных почвогрунтов и шламовых амбаров, нормативные показатели уровней загрязнения и методы восстановления почв в зависимости от их нефтесодержания, которые с учетом мирового опыта легли в основу разработанных рекомендаций. Согласно рекомендациям единственным рекомендуемым методом восстановления закированных участков является механическое разрушение поверхностной корки и очистка одновременно всей толщи загрязненного почвогрунта с использованием щадящих технологии очистки и схемы их рекультивации. Только с учетом всего вышеперечисленного можно правильно выстроить ход рекультивационного процесса, задействуя все существующие природные механизмы самоочищения, и получить экологический эффект. Для максимального уменьшения неблагоприятного воздействия токсикантов в составе отходов необходимо знание законов трансформации загрязненных экосистем и загрязняющих веществ, прогноз их изменения во времени. Кроме того каждая территория имеет свои специфические природно-климатические условия, растительный и животный мир, микроландшафт, почвенные покрытия и соответствующую им экосистему (популяцию биоценозов, факторов внешней среды). В этом отношении известные методы, способы и технологии для рекультивации загрязненных почвогрунтовых экосистем полуострова Абшерон не могут быть использованы без адаптации их к конкретным условиям, без разработки научно обоснованных схем и технологий

для очистки загрязненных территорий свежими разливами нефти нарушенных экосистем прибрежной полосы Каспийского моря и территорий долговременного загрязнения. В основу рекультивации загрязненных свежерозлитой нефтью почвогрунтов в условиях Абшерона согласно рекомендациям может быть положен способ их очистки на месте разлива, основывающийся на способности почвы к самоочищению за счёт испарения легких фракций, атмосферного окисления нефти под действием солнечной радиации и биodeградации. Восстановление загрязненных нефтью участков должно заключаться в локализации разливов, удалении свободной нефти с использованием шадящих технологий. Рекультивация нефтезагрязненных почвогрунтов предусматривает не только снижение содержания остаточных нефти и нефтепродуктов, но и восстановление их характеристик до уровня, обеспечивающего произрастание высших растений и возврат посттехногенных территорий в биогеофонд. Показателем относительного качества рекультивации земель служит устойчивый травостой из аборигенных или сеяных многолетних трав, адаптированных к соответствующим почвенно-гидрологическим условиям и способных к длительному произрастанию на восстановленной территории. Конечной целью очистки загрязненных территорий является восстановление биоценозов до состояния естественного для данной территории. Суть рекультивационных работ состоит в ускорении естественных процессов самоочищения почв, максимальной мобилизации внутренних ресурсов экосистем на восстановление своих первоначальных функций при помощи таких мероприятий, как рыхление почвы, внесения минеральных удобрений, нефтеокисляющих микроорганизмов, высева трав-мелиорантов. В случае свежерозлитой нефти зоны загрязнения следует локализовать и выдержать, пока температура вспышки её не станет выше 60 °С (по условиям пожарной безопасности). Из мест скопления нефть откачивается в специальные емкости передвижными установками с различными принципами действия: вакуумным, адгезионным, «экскаваторным» (скиммеры, барабанные и дисковые нефтесборщики, нефтесборщики-накопители). Стягивание нефтяного пятна к месту установки откачивающих устройств выполняют с помощью перемещаемых боновых заграждений. После откачки основного объёма разлитой нефти, растительность и почву можно очищать сильной струей воды. В случаях, когда нефть не проникла глубоко в почву и основная часть её сосредоточена на водной поверхности или поверхности переувлажненного почвогрунта целесообразно рекультивировать участок в об-

водненном состоянии. На участках с остаточным количеством нефти свыше 20 кг/м² необходима срезка верхнего сильнозагрязненного слоя. Экономически оправдано срезание только самого верхнего битумизированного горизонта толщиной 5-10 см, а снятый слой должен вывозиться на специальные полигоны интенсивной детоксикации, обезвреживания, утилизации замазученных почв с использованием разработанных технологий. Создание искусственного микрорельефа из чередующихся микроповышений (гребней) и микропонижений (борозд) рекомендовано для переувлажненных почвогрунтов прибрежной полосы Каспийского моря, где процесс деградации нефти тормозится плохой аэрацией. Помимо нефтезагрязненных почвогрунтов, объектами рекультивации также являются шламовые амбары с отходами бурения и нефтедобычи, т. н. нефтешламы. Применяемая рекультивация шламовых амбаров с засыпкой их грунтом не препятствует миграции содержащихся в них растворов с грунтовыми водами, не устраняет утечек раствора с поверхностными водами в случае разрушения обваловки, не снижает токсичность химических элементов. Существует два различных способа утилизации отходов шламовых амбаров: непосредственно на месте (*in situ*), а также с вывозом и последующей обработкой их на специально отведенных и оборудованных полигонах и установках (*in vitro*). Возможно, технология *in vitro* окажется более совершенной и экологически менее безопасной, но она чрезвычайно трудоемка и затратна. Этот способ утилизации приемлем для отдельных компонентов нефтешламовых амбаров, например донных осадков шламонакопителей.

В основе рекультивационных мероприятий должен лежать рациональный, взвешенный подход, направленный на получение максимального экологического эффекта с минимальными затратами за сравнительно короткое время. Исходя из этого для восстановления нефтезагрязненных почв было опробовано проведение рекультивационных мероприятий в два этапа. На первом этапе предусматривается выемка загрязнений почвы из мест её нефтезагрязнения с последующей полной или частичной её очисткой на установке вне загрязненного участка с использованием разработанной технологии утилизации нефтезагрязненных почвогрунтов. На втором этапе после полного извлечения нефти из почвы и возврата её в места выемки, предусматривается мобилизация внутренних ресурсов почвы на восстановление своих изначальных функций при помощи интенсивных методов и приемов агротехники и агрохимии. Для восстановления почвой первоначаль-

ной репродуктивной способности воспроизводства биомассы предусматривается рыхление почвы, внесение минеральных удобрений, элементов питания растений и микроорганизмов. При этом происходит стимулирование аборигенной микрофлоры, оставшейся после техногенного воздействия на почву при её очистке на первом этапе. На втором этапе после частичного извлечения нефти из почвы также предусматривается мобилизация внутренних ресурсов почвы после возврата её в места выемки. Для ускорения естественных процессов самоочищения частично техногенно очищенной почвы предусматривается мобилизация её внутренних ресурсов стимулированием аборигенных углеводородокисляющих бактерий также с использованием интенсивных методов и приемов агротехники и агрохимии. Для этого предусматривается рыхление почвы, внесение минеральных удобрений, элементов питания растений и микроорганизмов. Извлечение нефти из почвы на первом этапе проводили на опытной установке СКТБ КПМС с ОП НАНА. Основой технологии является экстракция нефтезагрязненной почвы водно-моющим раствором с использованием органического растворителя из предварительно измельченной гидрофилизованной при максимальной гидратации почвы с последующим разделением минеральной и органической фаз. Микробное разложение остатков нефти в почве проводили в эксикаторе, в лабораторных оптимальных условиях, благоприятных для жизнедеятельности аборигенных микроорганизмов, содержащихся в самой почве после экстракции. В почву вносили элементы питания микроорганизмов – растворы солей азота, фосфора, микроэлементов; почву рыхлили 1-2 раза в неделю для улучшения её аэрируемости; поддерживали постоянное увлажнение путем искусственного полива. Контрольные почвы не обрабатывали. Результаты экспериментов по поддержанию благоприятных условий жизнедеятельности углеводородокисляющих аборигенных микроорганизмов для биоразложения остатков нефти в проэкстрагированной почве с определением её фитотоксичности и численности микроорганизмов представлены в таблицах № 16-17. Из результатов приведенных экспериментов наблюдается стабильное снижение фитотоксичности почв на примере образцов, отобранных из разных регионов полуострова Абшерон, за период, равный шести месяцам биохимической деградации остатков нефти. В течение отмеченного периода биохимической очистки численность микроорганизмов, способных разлагать нефтяные углеводороды, на 1-2 порядка увеличилась, по сравнению с их численностью в образцах после экстракционной очистки

Таблица № 16

Нефтесодержание исходной почвы до и после очистки её методами экстракции и микробного разложения.

№ образцов	Место отбора образцов	Нефтесодержание, %			
		До экстракции	После экстракции	После биоочистки через два месяца	После биоочистки через четыре месяца
1	Маштага	17.4	0.7	0.44	0.08
2	Бузовны	53.1	2.1	0.63	0.09
3	Балаханы	8.1	0.9	0.36	0.05
4	Бузовны	7.9	0.74	0.53	0.04

Таблица № 17




Фитотоксичность и численность микроорганизмов после очистки нефтезагрязненной почвы.

№ п/п	Место отбора образцов	Характеристика очистки	Кол-во высеянных семян	Проросло через 48 час, шт	Подавление роста семян по сравнению с контролем, %	Численность нефтеокисляющих микроорганизмов, титр.
1	Маштага	После экстракционной очистки	20	9	45	1.0×10^4
		После биоочистки через шесть месяцев	20	4	15	3.0×10^6
2	Бузовны	После экстракционной очистки	20	4	80	1.0×10^4
		После биоочистки через шесть месяцев	20	3	25	2.3×10^7
3	Балаханы	После экстракционной очистки	20	8	55	1.2×10^3
		После биоочистки через шесть месяцев	20	14	18	3.2×10^7
4	Бузовны	После экстракционной очистки	20	10	40	1.0×10^3
		После биоочистки через шесть месяцев	20	13	20	3.5×10^6
5	контроль	Дистиллированная вода	20	17	0	—

(нефтесодержание 0.05 %) с одновременным резким уменьшением подавления роста семян. Таким образом можно констатировать благотворное воздействие на нефтезагрязненные почвы двухэтапного метода очистки с полным или частичным извлечением остаточной нефти (нефтепродуктов) из нефтезагрязненной почвы с использованием разработанной технологии её очистки на первом этапе и с использованием интенсивных приемов и методов агротехники и агрохимии на втором завершающем этапе для мобилизации внутренних ресурсов и ускорения процессов самоочищения почвы путем стимулирования аборигенной микрофлоры. Кроме экспериментов, результаты которых приведены выше, были проведены вегетационные опыты на образцах чистой, нефтезагрязненной и очищенной от нефти почвы, взятых на Бинагадинском (НГДУ № 4) и Балаханинском опытных участках. Нефтезагрязненные образцы почвы очищали описанным выше экстракционным методом. Нефтесодержание нефтезагрязненных образцов с участка Бинагады составляло 3.8 % мас., с участка Балаханы – 2.2 % мас. Нефтесодержание очищенных от нефти образцов для обоих участков составляло 0.015; 0.15 и 0.018; 0.2 % мас. соответственно. С целью выявления продуктивности исследуемых почв разной степени нефтезагрязнения (чистой, нефтезагрязненной и очищенной от нефти), взятых с участков Бинагады и Балаханы, были поставлены вегетационные опыты для почв с каждого участка: в двух сосудах для чистого образца почвы с одним дублирующим сосудом, контрольным; в двух сосудах для нефтезагрязненного образца почвы с равным нефтесодержанием; в двух сосудах для очищенного от нефти образца почвы с разным нефтесодержанием. В вегетационные сосуды с исследуемой почвой были высеяны семена люцерны. За время вегетации проводили регулярный полив почвы, через месяц после засева внесли подкормку аммофосом в количестве 2 г на 1 кг почвы. В ходе вегетационных опытов следили за всхожестью семян (% от засеянных) и высотой всхода растений. Результаты вегетационных опытов представлены в таблице № 18. Как видно из данных таблиц № 18 на чистых образцах почвы, сосуды № 1, 2 для образцов почвы с участка Бинагады, и сосуды № 5, 6 для образцов почвы с участка Балаханы, всхожесть семян хорошая, 80 % и 90 % соответственно, при высоте растений ~ 10 см. Загрязненная почва с участка Бинагады с нефтезагрязненностью 3.8 мас. % оказала угнетающее воздействие на семена люцерны в сосудах № 13, 14, где всхожесть растений составила лишь 13 %. Загрязненная почва с участка Балаханы с нефтесодержанием 2.2 мас. % также ока-

Таблица № 18

Результаты проведения вегетационных опытов (всхожесть семян, высота растений) на образцах чистой, нефтезагрязненной и очищенной от нефти почвы.

Чистая почва	
<p>Участок отбора-Балаханы</p>  <p>всхожесть семян 90 % высота растений 10-15 см</p>	<p>Участок отбора-Бинагады</p>  <p>всхожесть семян 80 % высота растений 10-12 см</p>
Нефтезагрязненная почва	
<p>Участок отбора-Балаханы нефтеcодержание почвы 2,2 % мас</p>  <p>всхожесть семян 60 % высота растений 7-8 см</p>	<p>Участок отбора Бинагады нефтеcодержание почвы 3,8 % мас</p>  <p>всхожесть семян 13 % высота растений 8-10 см</p>
Очищенная почва	
<p>Участок отбора-Балаханы нефтеcодержание почвы: №7 - 0,015%; №8 - 0,15 % мас.</p>  <p>всхожесть семян 90 % высота растений 10-15 см</p>	<p>Участок отбора-Бинагады нефтеcодержание почвы: № 3 - 0,018 %; № 4 - 0,2 % мас.</p>  <p>всхожесть семян 80 % высота растений 10-12 см</p>

в сосудах № 1, 2 и № 5, 6. На основании результатов проведенных вегетационных опытов произрастания семян на образцах почвы районов полуострова Абшерон с разным нефтеcодержанием получены положительные результаты применения двухэтапной рекультивации для восстановления нефтезагрязненных земель с нарушенной почвенной экологией.

На первом этапе нефтезагрязненные почвы очищали от нефти с использованием разработанной в СКТБ КПМС с ОП технологии экстракционной очистки. При этом очищенные почвы с остаточным нефтеcодержанием 0.015-0.15 мас. %, были восстановлены, эффективно рекультивированы с использованием интенсивных приемов и методов агротехники и агрохимии на втором этапе.

зала угнетающее воздействие на семена люцерны в сосудах № 15, 16, однако, не столь сильное, как нефтезагрязненная почва с участка Бинагады. Всхожесть семян люцерны здесь составила 60 %, что в ~ 5 раз больше, чем в сосудах № 13, 14. Очевидно, на результаты всхожести растений оказало влияние двукратная разница в загрязненности почвы нефтью. На образцах почвы в сосудах № 3, 4 и № 7, 8, очищенных от нефти с использованием описанной выше технологии, всхожесть семян хорошая, практически повторяет результаты, полученные для произрастания семян на чистых образцах почвы в

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Обследована экологическая обстановка на территориях НГДУ полуострова Абшерон. Результатами обследования выявлено катастрофическое нарушения почвенной экологии, требующее восстановления.
2. Установлено влияние нефти, как нефтезагрязнителя почвы при долговременном загрязнении, на состав и структурно-механические изменения минеральных компонентов мелкозёма (опреснение, опесчанивание, изменение состава поглощенных оснований).
3. Натурными полевыми экспериментами установлено, что миграция нефти (нефтепродуктов) зависит от их свойств и состава (плотность, вязкость, содержание активных компонентов), от влажности почвенного поверхностного слоя и его механического состава.
4. Исследованы формы связи воды и нефти в дисперсных системах нефтезагрязненной почвы методом термографии. Нефть в составе нефтезагрязненной почвы энергетически неоднородна по отношению к поверхности минеральных частиц. Установлена иммобилизованная форма связи нефти в составе коагуляционно-структурированной почвы. С разрушением агрегатов иммобилизованная нефть высвобождается с равномерным перераспределением жидкой фазы (нефть, вода) в объёме почвы и повышением дисперсности её минеральных частиц.
5. Установлена, что использование органического растворителя в промывной технологии очистки нефтезагрязненной поверхности минеральных частиц ослабляет коагуляционные связи между агрегированными частицами, снижает вязкость нефтезагрязнителя, снижает межфазное поверхностное натяжение и тем самым усиливает молекулярно-поверхностные процессы воздействия на нефтезагрязнитель.
6. Разработан процесс утилизации нефтешламов и нефтезагрязненных почвогрунтов. Результатами исследований обоснована необходимость использования в разработанной технологии методов механического, химического и физико-химического воздействия на нефтешлам и загрязненные отходами почвогрунты. Набор этих методов определяется условием предоставления отмывающему агенту (водномоющий раствор ПАВ) максимального доступа к нефтезагрязнителю на поверхности минеральных частиц в

составе агрегированной структуры почвогрунтов и мехпримесей нефтешлама.

7. Установлены формы коагуляционного структурообразования седиментационного осадка нефтезагрязненных почвогрунтов.
8. Полученные закономерности процесса отмыва поверхности минеральных частиц были учтены при разработке технологической схемы утилизации нефтешламов и нефтезагрязненных почвогрунтов, исходных данных для проектирования и проектирования для строительства опытной установки производительностью 40 т/год по исходному нефтезагрязненному сырью в г. Сумгаите. Разработанная технология протестирована Производственным объединением по добыче нефти и газа на суше ГНКАР и Программой ТАСИС. Показана высокая конкурентоспособность разработанной технологии утилизации нефтешламов и нефтезагрязненных почвогрунтов.
9. Разработана эмульсионная технология ЭКОСАН химического процесса обезвреживания отходов бурения и нефтедобычи – нефтешламов и нефтезагрязненных почвогрунтов. Научной основой технологии ЭКОСАН является иммобилизация нефтезагрязнителя (нефть, нефтепродукты) отходов в известковой матрице в состоянии высокодисперсного раздробления.
10. Эффективность процесса обезвреживания нефтесодержащих отходов зависит от частоты вращения перемешивающего устройства реактора-смесителя. Оптимальной частотой вращения вала является $800-900 \text{ мин}^{-1}$, обеспечивающая сложное турбулентное движение потоков порошка в рабочем объеме реактора-смесителя и оптимальный режим механического псевдоожижения сыпучего материала.
11. Разработаны нормативные показатели уровня загрязнения почвы в зависимости от их нефтесодержания.
12. Разработаны рекомендации и мероприятия для рекультивации нефтезагрязненных территорий.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Гасанов К.С., Абдуллаев Ф.З. Очистка нефтезагрязненных земель для улучшения экологической обстановки на континентальных месторождениях Азербайджана / Материалы научно-

- технической конференции посвященной к 80-летию БГУ. Баку, 1999, с. 135
2. Abdullaev F.Z., Hasanov G.S. Technology of oil-contaminated ground cleaning / International Conference on the Environmental Problems of the Mediterranean Region, 12-15 April, 2002, Near East University, Nicosia, TRNC, pp. 352-353
 3. Hasanov G. S., Abdullaev F. Z. Rehabilitation oil contaminated soils / The second International on Ecological chemistry, october 11-12, 2002, Chisinau, Republic of Moldova, pp. 158-159
 4. Гасанов. К.С., Абдуллаев Ф.З. Технология очистки нефтезагрязненных земель / АМЕА-nın müxbir üzvü X.S. Məmmədovun 75 illik yubileyinə həsr olunmuş konferansın materialları. Bakı, 2002. s. 104-105
 5. Гасанов. К.С., Абдуллаев Ф.З. Вытеснительная десорбция в технологии очистки нефтезагрязненных земель Апшеронского полуострова / АМЕА-nın müxbir üzvü X.S. Məmmədovun 75 illik yubileyinə həsr olunmuş konferansın materialları. Bakı, 2002, s. 106-108
 6. Гасанов. К.С., Абдуллаев Ф.З. О природе нарушения почвенной экологии нефтью / Материалы Научной Конференции посвященный к 95-летию юбилею Академика М. Ф. Нагиева. Баку, 2003, с. 130-131
 7. Гасанов К.С. Технология очистки нефтезагрязненных земель / Материалы Научной Конференции посвященный к 95-летию юбилею Академика М. Ф. Нагиева. Баку, 2003, с. 131-132
 8. Гасанов К.С., Абдуллаев Ф.З. Технология очистки нефтезагрязненной почвы // Жур. Химических Проблем, № 1, 2003, с. 32-37
 9. Гасанов К.С., Абдуллаев Ф.З., Гасанов В.Г., Исмаилов Н.М. К вопросу нарушения нефтью почвенной экологии // Жур. Химических Проблем, 2003, № 1, с. 80-85
 10. Nəşənov Q.S., Abdullayev F.Z., Camalov Y.T. və b. Neft şlamından neftin çıxarılma üsulu. Azerb. Patenti № P980075, 1998.
 11. Nəşənov Q.S., Abdullayev F.Z. Neftləçirklənmiş torpaqlardan neftin çıxarılma üsulu. Azerb. Patenti № I20020044. 2002.
 12. Гасанов К.С. Абдуллаев Ф.З. Эволюция нефтезагрязнителя в почвенном профиле под влиянием природных факторов // Жур. Хим. Проблем, 2003, № 2, с. 14-18
 13. Ляtifов Ф.И., Гасанов К.С., Абдуллаев Ф.З. и др. Влияние нефти, как загрязнителя почвы на её структурно-механические из-

- менения // Жур. Хим. Проблем, 2003, № 3, с. 21-26.
14. Гасанов К.С., Абдуллаев Ф.З., Исмаилов Н.М. Изменения и эволюционные процессы во взаимодействии нефти и нефтезагрязненного почвенного профиля // Жур. Хим. Проблем, 2003, №3, с. 30-34.
 15. Гасанов К.С., Абдуллаев Ф.З., Исмаилов Н.М. Эволюция свойств нефтезагрязненной почвы при воздействии физико-химических и микробиологических факторов // Жур. Хим. Проблем, 2004, № 1, с. 16-21
 16. Гасанов К.С., Абдуллаев Ф.З., Исмаилов Н.М. Экстракция и биохимическая деградация нефти в двухэтапной рекультивации нефтезагрязненной земли // Жур. Хим. Проблем, 2004, № 1, с. 28-32
 17. Гасанов К.С. Эволюция нефтепродуктов в загрязненной почве и технология её очистки // Жур. Хим. Проблем, 2004, № 2, с. 27-31
 18. Гасанов К.С., Абдуллаев Ф.З., Исмаилов Н. М. Механизм защиты бактерий от выщелачивания из адсорбированных поверхностей при воздействии органических растворителей // Жур. Хим. Проблем, 2004, № 3. с.88-93
 19. Latifov F.I., Hasanov G.S., Abdullayev F.Z. et. al. The influence of physico-chemical and microbiological reaction on the bituminous soils properties // Жур. Хим. Проблем, 2004, № 4, р. 69-73
 20. Ляtifов Ф.И., Гасанов К.С., Абдуллаев Ф.З., Исмаилов Н.М. Особенности долговременного воздействия природных факторов на свойства битуминозных почв. Тез. Докл. Пос. к 90 лет. юбил. член-корр. АН Азерб. ССР Зульфугарова З. Н. Баку, 2004. с. 210
 21. Ляtifов Ф. И., Гасанов К. С., Абдуллаев Ф. З., Н. М. Исмаилов. Особенности микробиологического воздействия на свойства битуминозных почв / Тез. Докл. Пос. к 90 лет. юбил. член-корр. АН Азерб. ССР Зульфугарова З.Н. Баку, 2004, с. 211
 22. Ляtifов Ф.И., Гасанов К.С., Абдуллаев Ф.З., Исмаилов Н.М. Особенности механизма воздействия природных факторов на свойства битуминозных почв / Тез. Докл. Пос. к 90 лет. юбил. Зульфугарова З. Н. Баку, 2004, с. 218
 23. Ляtifов Ф.И., Гасанов К.С., Абдуллаев Ф.З., Исмаилов Н.М. Экстракционная и биохимическая очистка битуминозных земель / Тез. Докл. Пос. к 90 лет. юбил. Зфугарова З. Н. Баку, 2004, с. 219

24. Лятифов Ф.У., Гасанов К.С., Абдуллаев Ф.З., Исмаилов Н.М. Механизм защиты бактерий от вышелачивания из адсорбированных поверхностей при воздействии органических растворителей // «Ekologiya və Nəyat fəaliyyətinin mühavizəsi» üzrə V əhəməvi Beynəlxalq Elmi Konfrans. Sumqayıt, 2004, s. 42-43
25. Гасанов К. С., Абдуллаев Ф. З., Лятифов Ф.И. Некоторые особенности очистки нефтезагрязненной почвы полуострова Абшерон // Жур. Хим. Проблем, 2005, № 1, с. 77-84
26. Гасанов К.С., Абдуллаев Ф.З., Ахмедов В. А. Рекультивация нефтезагрязненных почв полуострова Абшерон // Жур. Хим. Проблем. 2005. № 2. с. 50-55
27. Гасанов К. С., Абдуллаев Ф. З., Лятифов Ф. И. Нефтезагрязненная почва и особенности ее очистки. The Thrid International on Ecological chemistry, May-20-21, 2005, Chisinau, Republic of Moldova, pp. 275-276
28. Гасанов К.С., Абдуллаев Ф.З., Лятифов Ф.И. Остаточная нефть нефтезагрязненной почвы полуострова Абшерон / Тезисы докладов VI Бакинская Международная Мамедалиевская конференция по нефтехимии, посвященная 100-летию академика Ю.Г. Мамедалиева. Баку, 2005, с. 13
29. Гасанов К.С., Абдуллаев Ф.З., Исмаилов Н.М. Эволюция свойств компонентов нефтезагрязненной почвы в условиях полуострова Абшерона // Экотехнологии и ресурсосбережение, 2005, №6, с. 62-67
30. Гасанов К.С. Рекультивация нефтезагрязненных почв полуострова Абшерон. Рациональный подход. Жур. Хим. Проблем. 2005, № 3, с. 38-43
31. Гасанов К.С. Экономический аспект восстановления почвенной экологии полуострова Абшерон // Экоэнергетика, 2005, № 2, с.33-37
32. Гасанов К.С., Абдуллаев Ф. З., Лятифов Ф. И. Остаточная нефть нефтезагрязненной почвы полуострова Абшерон: Образование, извлечение из почвы, рациональное использование // Журнал Процессы нефтехимии и нефтепереработки. 2006, № 2 (25), с. 62-70
33. Гасанов К.С., Абдуллаев Ф.З. Теоретическое обоснование процессов очистки нефтезагрязненной почвы. // Жур. Хим. Проблем. 2006, № 3. с. 426-432
34. Hasanov G.S., Abdulaev F.Z., Latifov. F.I. Theoretical substantiation

- of process of rectification of oil-polluted soil // International conference on Environment: Survival and Sustainability. 19-25 February 2007, Nicosia - Northern Cyprus, pp.3433-3442
35. Гасанов К. С. Двухэтапная рекультивация нефтезагрязненной земли // Нефтяное Хозяйство, 2007, № 9, с. 115-117
 36. Гасанов К.С. Восстановление нефтезагрязненной почвы полуострова Абшерон // Жур. Экотехнологии и ресурсосбережение, 2007, № 5, с. 53-59
 37. Гасанов К.С., Абдуллаев Ф.З, Аннагиев М.Х. Исследование форм связи воды и иммобилизации нефти в нефтезагрязненной почве // Neft kimyası və neft emalı prosesləri jurnalı, 2008, №3-4(35-36) s. 279-288
 38. Гасанов К.С., Абдуллаев Ф.З., Аннагиев М.Х. Исследование форм коагуляционного структурообразования седиментационного нефтезагрязненного осадка и оценка степени разрушения структуры // Жур. Хим. Проблем, 2008, № 3, с. 438-447
 39. Гасанов К.С., Абдуллаев Ф.З. Исследования поверхностной активности остаточных нефтей, выделенных из нефтезагрязненной почвы полуострова Абшерон // Жур. Хим. Проблем, 2008. № 4. с. 615-623
 40. Nəşənov Q.S., Abdullayev F.Z. Ekoloji problemlərin həllində AMEA-nın Mineral xammalın kompleks emalı üzrə xüsusi konstruktor texnoloji bürosunun fəaliyyəti // «Çirklənmiş torpaqların bərpası-təklif olunan üsullar» mövzusunda elmi-praktik konfrans. Məqalələr toplusu. ARDNŞ-nin Ekologiya idarəsi. Bakı, 2008, s. 84-87
 41. Гасанов К. С., Абдуллаев Ф. З., Исмаилов Н. М. Экстракционная очистка нефтезагрязненной почвы и микробное разложение углеводов // Изв. НАНА сер: биологических наук, 2009, т. 64 № 5-6, с. 74-79
 42. Гасанов К.С., Абдуллаев Ф.З., Исмаилов Н.М., Ахмедов В.А. Исследования экологической обстановки в нефтедобывающих территориях Абшерона. Градация уровней загрязнения и диагностика нефтезагрязненных почвогрунтов // Жур. Хим. Проблем, 2009, № 1, с.13-26
 43. Гасанов К.С., Абдуллаев Ф.З., Валиев В.Г. и др. Миграция нефти и нефтепродуктов в условиях их аварийных разливов. Натурные полевые исследования // Жур. Хим. Проблем, 2009, №1, с. 96-105
 44. Гасанов К.С., Абдуллаев Ф.З. Выбор схемы переработки нефте-

- шламов и нефтезагрязненных грунтов, опытно-промышленное испытание технологии их утилизации и обезвреживания // Жур. Хим. Проблем, 2009, № 2, с. 213-227
45. Гасанов К.С., Абдуллаев Ф.З. Конкурентоспособность промывной технологии утилизации нефтешламов, нефтезагрязненных грунтов // Жур. Хим. Проблем, 2009, № 2, с. 305-309
 46. Гасанов К.С., Абдуллаев Ф.З. Методы усиления молекулярно-поверхностных процессов воздействия на нефтезагрязнитель нефтезагрязненной почвы // Жур. Хим. Проблем, 2009, № 3, с. 456-466
 47. Гасанов К.С., Абдуллаев Ф.З. Методы усиления молекулярно-поверхностных процессов воздействия на нефтезагрязнитель нефтезагрязненной почвы / Тезисы докладов VII Бакинской Международной Мамедалиевской конференции по нефтехимии, посвященная 80-летию Института нефтехимических процессов НАНА. Баку, 2009, с. 107-108.
 48. Гасанов К.С., Абдуллаев Ф.З., Ахмедов В.А., Исмаилов Н.М. Градация уровней нефтезагрязнения почвогрунтов полуострова Абшерон и их диагностика / Тезисы докладов VII Бакинской Международной Мамедалиевской конференции по нефтехимии, посвященная 80-летию Института нефтехимических процессов НАНА. Баку, 2009, с. 111-112.
 49. Гасанов К.С., Абдуллаев Ф.З., Исмаилов Н.М. Экологическая адаптация нефтяной промышленности к экосистемам Абшеронского полуострова // Жур. Хим. Проблем, 2009, № 3, с. 417-426.
 50. Гасанов К.С., Абдуллаев Ф.З. Способ определения нефти и нефтепродуктов в почве. Евразийский патент № 011842 от 30. 07. 2009 г.
 51. Гасанов К.С., Абдуллаев Ф.З., Исмаилов Н.М. Адаптация производства и человека-производителя в нефтяной промышленности к экосистемам Абшеронского полуострова // Энерготехнологии и ресурсосбережение Научно-технический журнал, 2010, № 4, с. 57-62
 52. Гасанов К.С., Абдуллаев Ф.З., Валиев В.К. и др. Нормативные показатели уровней загрязнения почвогрунтов Абшерона нефтью и нефтепродуктами. Натурные полевые исследования // Azərbaycan Coğrafiya Səmiyyətinin əsərələri, XV cild, «Xəzər dənizi və ətraf regionların ekosistemləri: təhlükə və risklər». AMEA-nın müxbir üzvü, texnika elmləri doktoru, professor R.M. Məmmə-

- dovun anadan olmasının 60 illik yubileyinə həsr olunmuş əsərlər toplusu. Bakı, 2010, s. 131-139
53. Гасанов К.С. Закономерности просачивания нефти и нефтепродуктов в почвенный профиль // Нефтяное хозяйство, 2011, №2, с.2-4
 54. Гасанов К. С. Абдуллаев Ф.З. Сорбент для обезвреживания нефтезагрязненных почвогрунтов. Заявка на Евразийский патент. №201001673/26 от 05.11.2010. Положительный ответ.
 55. Гасанов К. С., Абдуллаев Ф. З. Интенсификация молекулярно-поверхностных явлений при отмыве нефтезагрязненной почвы // Материалы VI Международного Симпозиума по фундаментальным и прикладным проблемам науки. Москва.: РАН, 2011, т. 3, с. 182-190
 56. Hasanov G.S., Abdullayev F.Z. Oil patterns percolation of (oil products) in the soil profile of the coastal zone of the Caspian Sea. Regulatory indications of pollution rate of soil // Environmental forensics (This book was prepared by Organizing Committee of the «Experts Workshop» on International Environmental Forensics Workshop - Tbilisi, Georgia, 2011 September 13-15) 2011, pp. 15-19
 57. Гасанов К.С., Абдуллаев Ф.З., Валиев В.Г. Разработка технологии ЭКОСАН для обезвреживания отходов бурения и нефтедобычи / Akademik T. N. Şahtaxtinskiyin 85-illik yubileyinə həsr olunmuş respublika elmi konfransı. Bakı, 2011, с. 86-88
 58. Hasanov G.S., Abdullaev F.Z. Elaboration of ECOSAN technologies for the sterilization of wastes of drilling and oil production / 5-th International Conference Ecological Chemistry 2012, March 2-3, 2012, Chisinau: Republic of Moldova, p. 88-89
 59. Hasanov G.S., Abdullaev F.Z. Regularities percolation of oil (oil products) in soil profile of the coastal zone of the Caspian Sea. Regulatory indications of pollution rate of soil / 5-th International Conference Ecological Chemistry 2012, March 2-3, 2012, Chisinau: Republic of Moldova, p. 89-90
 60. Гасанов К.С., Абдуллаев Ф.З., Валиев В.Г., Абдуллаев А.Ф., Валиев А.В, Исмаилов И.А. Пререработка, обезвреживание нефтешламов и почвогрунтов, загрязненных отходами бурения и нефтедобычи // Жур. Хим. Проблем 2012, № 2, с. 256-260

**Abşeronun neft şlamlarının və neftlə çirklənmiş torpaq quruntlarının
utilizasiya və zərərsizləşdirmə proseslərinin işlənməsində ekoloji
aspektlər**

XÜLASƏ

Abşeron yataqlarının yüz ildən çox bir müddət ərzində istismarı dövründə neftlə çirklənmədən yararsız hala düşmüş min hektarlarla torpaq özünütəmizləmə qabiliyyətini itirərək bu günə kimi yararsız vəziyyətdə qalır. Yarımadanın ekosisteminin böhran vəziyyəti, pozulmuş torpaqların bərpası, qəza nəticəsində tökülmüş neftin nəticələrinin aradan qaldırılmasına yönəlmiş tədqiqatları aktuallaşdırır. İşdə tədqiqat obyektləri – qalıq nefti, neftlə çirklənmiş torpaqqruntlar, neft şlamları, onların əmələgəlmə qanunauyğunluqlarının tədqiqi xarakterizə olunur və onların utilizasiyası, zərərsizləşdirilməsi və istifadəsi üçün tövsiyələr verilir.

Üzvi həlledicidən istifadə etməklə SAM-in su yuma məhlulunda yuyulmaya əsaslanan tullantıların utilizasiyasının yuma texnologiyası işlənməmiş və mexaniki, fiziki-kimyəvi və kimyəvi metodların texnogen təsiri əsaslandırılmışdır. Tədqiqatların nəticələrini nəzərə alaraq, texnoloji sxem işlənməmiş və neftlə çirklənmiş torpaq quruntlarının və neft şlamlarının utilizasiyasının təcrübə qurğusu qurulmuş, zaman keçdikcə təkimlləşdirilərək ARDNŞ və TACİS Proqramı tərəfindən testləşdirilmişdir.

Tullantıların kimyəvi zərərsizləşdirilməsinin EKOSAN emulsiya texnologiyası işlənməmişdir. Texnologiyanın elmi əsasını tullantıların sönməmiş əhəng, silikagel, kvarts qumu və bentonit gilindən ibarət zərərsizləşdirici tərkiblə sanasiyası təşkil edir və onların zaman keçdikcə bərkiyən parçalanaraq əhəng örtüyündə yüksək dirspersləşmə vəziyyətində konservləşdirilməsi dayanır. Tədqiqatların nəticələrini nəzərə alaraq texnoloji sxem işlənməmiş və tullantıları zərərsizləşdirmək üçün texnoloji qurğu qurulmuşdur. Tullantıların alınmış zərərsizləşdirmə məhsulları ekoloji təhlükəsizlik və sanitariya normalara cavab verir.

Neftlə çirklənmiş torpaqqruntların rekultivasiyası üçün tədbir və tövsiyələr, çirklənmənin normativ göstəricilərinin səviyyələri işlənməmişdir.

Ecological aspects of in the development of recycling process and neutralization of oil-contaminated soils and oil sludges in Absheron

SUMMARY

For more than a hundred years of exploitation of deposits in the Absheron Peninsula, thousands of acres of disturbed oil contaminations of soil, which, having lost the ability to clean itself, retains its lifelessness to present day. Catastrophic state of ecosystem of the peninsula gives urgency to research aimed at the restoration of disturbed areas, elimination consequences of oil spills. In this paper were characterized research objects - residual oil, oil-polluted soils, oil sludge, were investigated regularities of their formation and offered recommendations for their use, utilization, neutralization.

It was designed wash technology of waste disposal, based on their washing off with washing liquid SAW with using an organic solvent and theoretically based methods of mechanical, chemical and physico-chemical technogenic influence. On the basis of research results, technological scheme was designed and was built a pilot plant recycling of oil sludge and oil-polluted soil which was eventually enhanced and tested by SOCAR and TACIS program.

There has been developed the emulsion technology of chemical neutralization of waste of Ecosan. The scientific basis of the technology is the rehabilitation waste with the neutralization composition of quick lime, silica gel, quartz sand and bentonite clay and their conservation in the hardening of lime shell over time in a state of highly dispersed fragmentation. Proceeding from the research results, technological scheme was developed and was built a pilot plant neutralization of waste. The products obtained neutralization waste is responsible sanitary standards and ecological safety.

There were developed recommendations and activities for the reclamation of oil-polluted soil and standard indicators of level pollution.

**AZƏRBAYCAN MİLLİ ELMLƏR AKADEMİYASININ
akad. M.F.NAĞİYEV ADINA KİMYA PROBLEMLƏRİ İNSTİTUTU**

Əlyazması hüququnda

QƏHRƏMAN SÖYÜN OĞLU HƏSƏNOV

**ABŞERONUN NEFT ŞLAMLARININ VƏ NEFTLƏ
ÇİRKƏNMİŞ TORPAQ QURUNTLARININ UTİLİZASIYA
VƏ ZƏRƏRSİZLƏŞDİRMƏ PROSESLƏRİNİN
İŞLƏNMƏSİNDƏ EKOLOJİ ASPEKTLƏR**

İxtisas: 3303.01- Kimya texnologiyası və mühəndisliyi
2426.01 – Ekologiya

Texnika elmləri doktoru elmi dərəcəsi almaq üçün
təqdim edilmiş dissertasiyanın

A V T O R E F E R A T I

BAKI – 2013