

УДК 665.6.033.28

<https://doi.org/10.51488/1680-080X/2020.4-39>Д.Н. Айтбаев¹, А.Б. Исмаилова², Г.С. Айткалиева³, М.А. Елубай⁴¹Международная образовательная корпорация (КазГАСА),³Satbayev University, Алматы,⁴Торайгыров университет, Павлодар, Республика Казахстан

НЕФТЯНЫЕ ШЛАМЫ И МЕТОДЫ ИХ УТИЛИЗАЦИИ

Аннотация. Одним из перспективных способов утилизации отходов нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности, в частности нефтешламов, является переработка их в ценные строительные-дорожные материалы. Решение данного вопроса может способствовать сокращению негативного воздействия на окружающую среду, рациональному использованию природных ресурсов и улучшению экономики государства. В этой связи актуально проведение исследований физико-химических свойств и термических характеристик образцов нефтяного шлама, отобранных в условиях ТОО «Павлодарского нефтехимического завода», что служило целью настоящей работы.

Ключевые слова: нефтешлам, физико-химические свойства, фракционный состав, термогравиметрический анализ, дифференциально-сканирующая калориметрия.

В процессе добычи, хранения и переработки нефти и нефтепродуктов образуется значительное количество отходов. К наиболее крупнотоннажным отходам нефтедобывающих и нефтеперерабатывающих отраслей промышленности относится нефтешлам, наносящий колоссальный ущерб состоянию почв, атмосферы, водных ресурсов и загрязнению экосистемы. Большое количество научных исследований и работ направлены на разработку методов утилизации и рециклинга данных отходов.

Авторами работы [1] предложена технология разделения нефтешламов на фазы с последующим сжиганием шлама компании KHD Humboldt Wedag AG (Германия). Установка снабжена устройством для забора нефтешлама, виброситом для отделения основной массы твердых частиц, трехфазной центрифугой, сепаратором для доочистки фугата с центрифуги, печью. Производительность установки – до 15 м³/ч по исходному нефтешламу [1].

В АНК «Башнефть» на нефтешламовых амбарах «Самсык» в НГДУ «Октябрьскнефть» применяется технология, заключающаяся в растворении, нагреве с обработкой химическими реагентами для отделения отстоя воды и механических примесей. Полученная нефть направлялась на дальнейшую переработку [2].

Компанией Eisenmann разработана смешанная технология переработки с использованием мобильной установки для термической утилизации нефтяного шлама, после двухфазного декантера твердая фаза поступает в двухкамерную вращающуюся печь сжигания [3].

В основном технологии по переработке нефтешламов, применяемые на многих НГДУ, заключаются в нагреве нефтешлама, обработке деэмульгаторами, разрушении эмульсии в декантере с предварительным

отделением воды и механических примесей. Доведение до требуемого качества товарной нефти осуществляется на второй стадии – в испарителе и трехфазном сепараторе [4, 5]. Авторы отмечают, что опыт эксплуатации подобных установок показывает, что по этой технологии возможно производить очистку в основном «свежих», вновь образующихся нефтешламов или их верхней и средней части в случае длительного хранения. Подобные технологии не предназначены для очистки застарелых, донных осадков шламонакопителей.

Но, несмотря на значительный объем исследований, до настоящего времени не определена возможность применения нефтешламов, отобранных из различных мест отбора проб в условиях нефтеперерабатывающих заводов РК, в том числе ТОО «ПНХЗ». Ранее нами были изучен структурно-компонентный состав данных нефтяных шламов [6], однако также необходимо понимание закономерностей их термодеструкции и их зависимость от физико-химических свойств и состава нефтешламов, что определяет актуальность настоящей работы.

В качестве объектов исследования были выбраны образцы нефтяных шламов, образующиеся в ТОО «ПНХЗ» (НШ 1 – нефтешлам, отобранный после шнекового транспортера выгрузки твердой фазы; НШ 2 – нефтешлам с накопительного резервуара Р-21/2; НШ 3 – нефтешлам с площадки сушки), физико-химические свойства которых представлены в таблице 1.

Фракционный состав нефтешлама, отобранного из накопительного резервуара Р-21/2, определен с помощью автоматического анализатора РАС OptiDist™, результаты исследований представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Физико-химические свойства нефтяных шламов

Свойства	НШ 1	НШ 2	НШ 3
Плотность, кг/м ³	977,4	933,1	987,3
Содержание, %			
парафины	2,219	0,346	2,440
смолы	8,34	1,384	4,04
асфальтены	4,94	1,34	9,895
Фракционный состав:			
н.к., °С	104,7	95,6	106,4
выкипает при Т, % масс.			
150-250	14,2	21,0	13,0
250-350	39,0	47,0	38,6
350-400	16,6	8,1	15,8
Остаток	30,2	23,9	32,6

Исследуемые образцы нефтяных шламов имеют высокую плотность, что обусловлено высоким содержанием в них ароматических и высококипящих компонентов таких, как смолы и асфальтены.

Результатами фракционного состава нефтешламов установлено содержание светлых фракций, так до температуры 350 °С выкипает около 51-53% массы образцов НШ 3 и НШ 1 соответственно, а для НШ 2 данный показатель составляет 68%, что согласуется с данными компонентного состава отходов. На основании полученных данных физико-химического состава нефтешламов можно сделать вывод о нерентабельности их применения в качестве ресурса для извлечения первичных моторных фракций.

Термогравиметрический анализ образцов нефтешламов был проведен в интервале температур 25-600°С на приборе «Netzsch STA 449 F3» с линейной скоростью нагрева 5 °С/мин.

Интегральная термогравиметрическая кривая (ТГ) и анализ дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) изучаемых образцов нефтешлама представлены на рисунках 1-3.

На термограммах проб нефтяных шламов (рисунки 1-3) наблюдается ряд термических эффектов, сопровождающийся потерей массы образца.

Эндотермический эффект низкой интенсивности при температуре 110° С можно отнести к потере остаточной адсорбированной воды (влаги), потеря массы в этом промежутке составила 5,4-7,2%. На ДСК кривых наблюдаются наличие экзотермических пиков для всех образцов нефтешламов при температуре 318 ° С и 393-395 ° С, на этой стадии происходит потеря массы образцов за счет испарения легких органических фракций, содержание которых достигает 45-48%.

Эзотермический пик в области 508–511°С обусловлен деструкцией основных структурных фрагментов асфальтосмолистых веществ с образованием преимущественно низкомолекулярных летучих продуктов и высокомолекулярных предшественников кокса. Согласно кривой ТГА, потеря веса составляет от 9,6; 12,8 и 12,1% для образцов НШ 1, НШ 2 и НШ 3 соответственно.

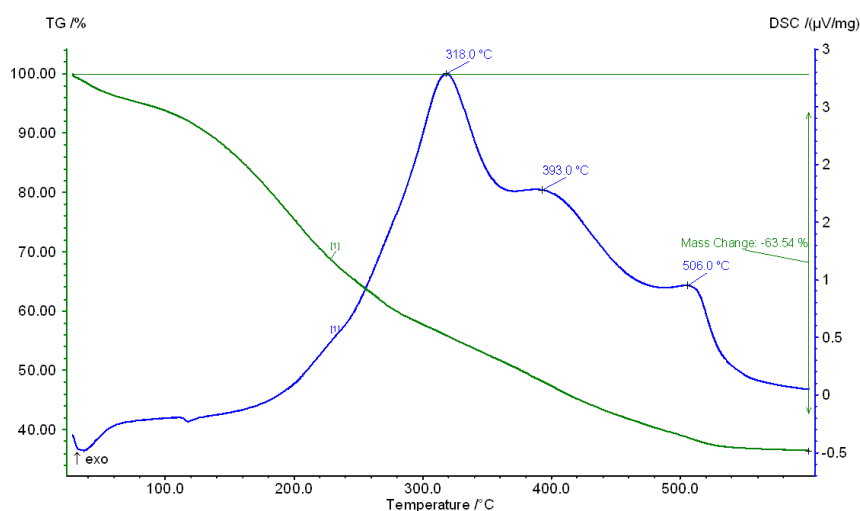


Рис. 1 – ДСК/ТГ анализ образца НШ 1

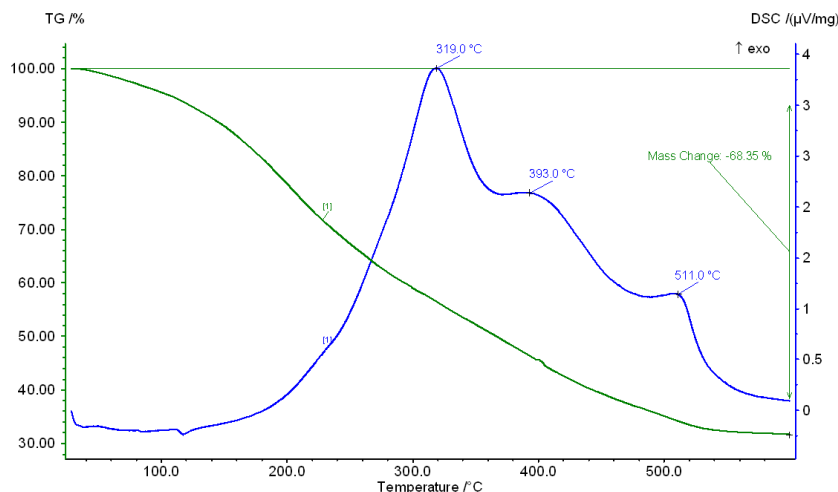


Рис. 2 – ДСК/ТГ анализ образца НШ 2

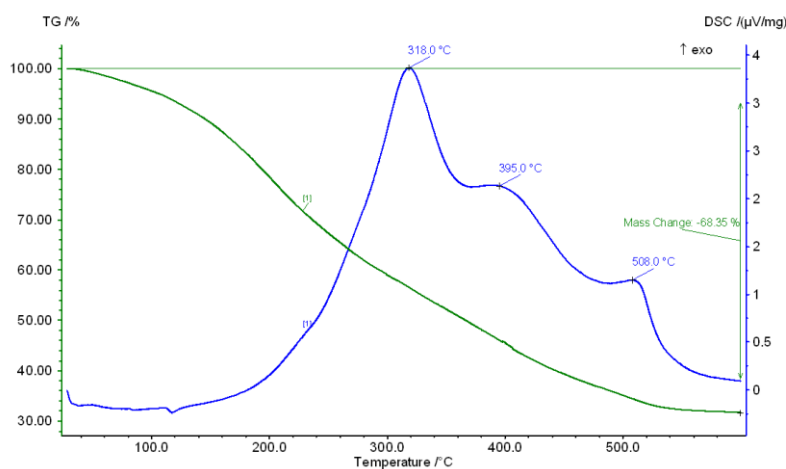


Рис. 3 – ДСК/ТГ анализ образца НШ 3

По анализу кривых потери массы видно, что максимальная скорость потери массы образцов начинается в пределах 128- 140 °С. Известно [7], что экзотермические пики при 150-600 °С характерны для органических веществ: для образцов НШ 1 и НШ 2 наблюдается потеря массы около 68,3%, а для НШ 3 – 63,5%, что согласуется с данными компонентного состав образцов нефтешламов и указывает на высокое содержание в них углеводородных фракций. Остаточная масса образцов нефтешлама при нагреве до 600 °С составила 31,7 – 36,5%, предположительно разложением кокса и неорганических веществ в составе механических примесей [8].

Таким образом, в данной работе представлен подробный анализ основных физико-химических свойств и термических характеристик образцов нефтяных шламов. На основании исследований установлено повышенное содержание высококипящих фракций, что указывает на непригодность применения нефтешламов для получения прямогонных бензиновых и дизельных дистиллятов. Однако наличие достаточно внушительного количества асфальтосмолистых компонентов предполагает его использование в качестве вяжущих в дорожно-строительных материалах.

Литература:

1. Сидоров Д.Г., Борзенко И.А., Милехина Е.И., Беляев С.С., Иванов М.В. Микробиологическая деструкция мазута в почве при использовании биопрепарата «Деворойл»// «Прикладная биохимия и микробиология». – 1998. – Т. 34. – №3. – С. 281-286.
2. Заявка РФ №2376083. Способ переработки нефтешламов и очистки замазученных грунтов / Бурлака В.А., Бурлака Н.В., Быков Д.Е., Бурлака И.В. – 2008.
3. Суворов М.Н. Анализ методов забора донных осадков нефтешламонакопителей, твердых нефтешламов и нефтезагрязненных грунтов// Экспозиция Нефть Газ. – 2014. – №6(38). – С. 107-109.
4. Микроволновая сепарация для переработки трудно разрушаемых устойчивых эмульсионных нефтешламов компании Imperial Petroleum Recovery/ ExxonMobil Research and Engineering // «Hydrocarbon Processing». – 2000. – V. 79. – №1. – P. 138.
5. Мещеряков С.В., Хлебническая О.А., Петров С.И., Клименко Е.Т. Новые технологии в решении экологических проблем нефтегазового комплекса// «ХТТМ». – 2005. – №2. – С. 8-12.
6. Айтбаев Д.Н., Исмаилова А.Б., Елубай М.А., Айткалиева Г.С., Сюнбай А.А. Нефтяные шламы – сырье в строительной химии// «Вестник КазГАСА». – 2020. – № 3 (77). – С. 230-235.
7. Бойко Г.И., Айткалиева Г.С., Шайхутдинов Е.М., Любченко Н.П., Маймаков Т.П., Сармурзина Р.Г., Касымгалиев К.М., Карабалин У.С. Оценка состава асфальтосмолопарафиновых отложений и нефти месторождения Кумколь методами термического и ИК-спектроскопического анализов// «Нефтяное хозяйство». – 2015. – №6. – С. 80-82.
8. Liu H., Hong R., Xiang C., Wang H., Li Y., Xu G., Chang P., Zhu K. Thermal decomposition kinetics analysis of the oil sludge using model-based method and model-free method // Process Safety and Environmental Protection. – 2020. – № 141. – P. 167-177.

Мұнай өндірісі мен мұнай өңдеу өнеркәсібінің қалдықтарын, атап айтқанда мұнай шламын кәдеге жаратудың перспективті әдістерінің бірі – оларды құнды құрылыс және жол материалдары ретінде өңдеу. Бұл мәселені шешу қоршаған ортаға теріс әсерді азайтуға, табиғи ресурстарды ұтымды пайдалануға және мемлекет экономикасын жақсартуға көмектеседі. Осыған байланысты, «Павлодар мұнай-химия зауыты» ЖШС жағдайында алынған мұнай шламы сынамаларының физика-химиялық қасиеттері мен термиялық сипаттамаларын зерттеу маңызды және осы жұмыстың мақсаты болып табылады.

Түйін сөздер: мұнай шламы, физика-химиялық қасиеттер, фракциялық құрамы, термогравиметриялық анализ, дифференциалды сканерлеуші калориметрия.

One of the most promising ways of recycling waste oil and oil refining industries, in particular oil sludge, is their processing into valuable building and road materials. Solving this issue can help reduce the negative impact on the environment, rational use of natural resources and improve the state's economy. In this regard, it is important to conduct research on the physical and chemical properties and thermal characteristics of oil sludge samples taken under the conditions of Pavlodar Petrochemical Plant LLP, which was the purpose of this work.

Key words: oil sludge, physical and chemical properties, fractional composition, thermogravimetric analysis, differential scanning calorimetry.