

Д.Н. Айтбаев¹, А.Б. Исмаилова¹, М.А. Елубай²,
Г.С. Айткалиева³, А.А. Сюнбай²

¹ Казахская головная архитектурно-строительная академия, Алматы,

² Торайгыров университет, Павлодар,

³Satbayev University, Алматы, Республика Казахстан)

НЕФТЯНЫЕ ШЛАМЫ – СЫРЬЕ В СТРОИТЕЛЬНОЙ ХИМИИ

Аннотация. Нефтяные шламы представляют собой сложную органическую смесь, состоящую из углеводородной и неуглеводородной частей, образующиеся в процессе нефтегазодобычи, переработки и транспортировки нефти и нефтепродуктов, и являются опасными загрязнителями окружающей среды. Целью данной работы является изучение физико-химического состава нефтяного шлама, отобранного из различных мест отбора проб ТОО «Павлодарского нефтехимического завода» для изучения возможности их дальнейшей эффективной утилизации.

Ключевые слова: нефтяной шлам, нефтепереработка, ИК-спектроскопия, рентгенофлуоресцентный анализ, дорожные покрытия.

Нефтяной шлам представляет собой сложную смесь нефти и воды с минеральными веществами, которая включает широкий спектр нефтяных углеводородов от жидких до полутвердых, от вязких до хрупких, которые могут возникать в любых процессах эксплуатации, транспортировки и переработки [1]. По оценке ученых [2-6], ежегодно во всем мире производится более 60 миллионов тонн нефтешламов, и общий объем производства все еще увеличивается в результате растущего спроса на нефтепродукты. С одной стороны, нефтешламы содержат большое количество токсичных веществ и представляют потенциальную опасность для здоровья человека и окружающей среды, риск загрязнения почвы и грунтовых вод (например, нефтяными углеводородами), а также атмосферы (например, летучими органическими соединениями) [7].

Обычно нефтешлам предлагают утилизировать путем окисления [8], микробной деградации [9-11] и путем переработки в масла, пригодные для повторного использования [12-15]. Однако эти методы имеют ограниченные возможности и могут также генерировать вторичные загрязнители [16].

С другой стороны, нефтяные шламы содержат 10-60 мас.% нефти, что дает возможность рассматривать их как потенциальный ресурс сырой нефти. В связи с этим, представляется предпочтительным обрабатывать и восстанавливать из-за воздействия на окружающую среду и огромного объема производства. Суще-

ствуует инновационные и удобные решения для проблем нефтесодержащих осадков, таких как отверждение [17, 18], биоремедиация [17,19], применение на дорогах и источник топлива [17, 20].

Основная цель данного исследования – охарактеризовать нефтяной шлам, образующийся на нефтеперерабатывающем предприятии, чтобы изучить возможность его преобразования в ценный продукт.

В качестве объектов исследования в настоящей работе выбраны нефтешламы из шламонакопителей очистных сооружений Павлодарского нефтехимического завода (ТОО «ПНХЗ») - крупнейшего предприятия на северо-востоке Казахстана по переработке нефти и производству нефтепродуктов. Завод был введен в эксплуатацию в 1978 году, мощность производства составляет 6,0 млн тонн в год.

С целью определения возможных направлений квалифицированного использования нефтешламов изучен их компонентный состав согласно ГОСТ 11851-85. Полученные результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1. Состав нефтешламов

№	Место отбора проб	мех. примеси	вода	асфальтены	смолы	парафины
1	Накопительный резервуар Р-21/2	3,6	74,9	1,34	1,384	0,346
2	Площадка сушки	48,0	19,5	9,895	4,04	2,440
3	После шнекового транспортера выгрузки твердой фазы	48,2	30,8	4,94	8,34	2,219

По результатам таблицы 1 выявлено, что лучшие показатели качества углеводородной части характерны для нефтешламов, полученных из накопительного резервуара.

Известно, что стабилизаторами эмульсий и нефтяных шламов являются механические примеси. В изучаемых образцах установлено высокое содержание механических примесей: для образцов, отобранных с площадки сушки и после шнекового транспортера, достигает 48%. Вместе с тем, данные отложения содержат в составе достаточно высокое содержание асфальтосмолистых соединений – природных эмульгаторов, что способствует высокой стабильности нефтяных шламов.

Для установления структурно-групповых особенностей нефтешламов были выполнены исследования методом ИК-спектроскопии (рис. 1-3). Исследование функциональных групп в составе нефтяного остатка методом ИК-спектроскопии осуществлялось при температуре 20°С на ИК-Фурье спектрометре ALPHA фирмы «Bruker».

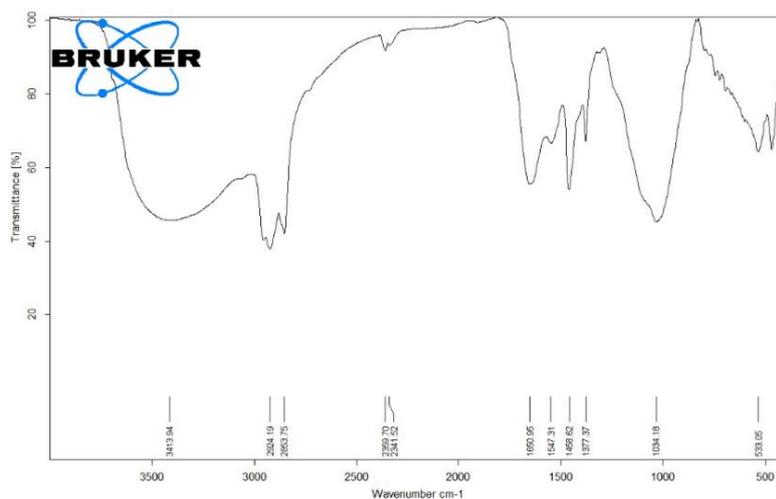


Рис. 1. ИК-спектр образца нефтешлама, отобранного с площадки (УПШ) сушки

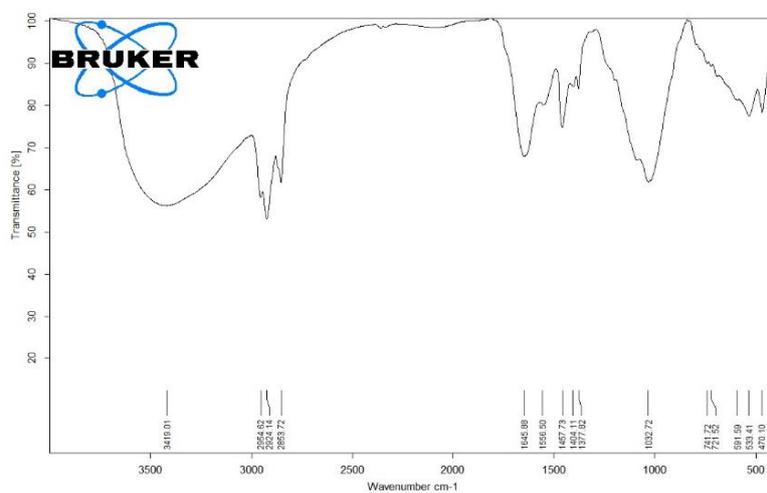


Рис. 2. ИК-спектр образца нефтешлама, отобранного после шнекового транспортера выгрузки твердой фазы

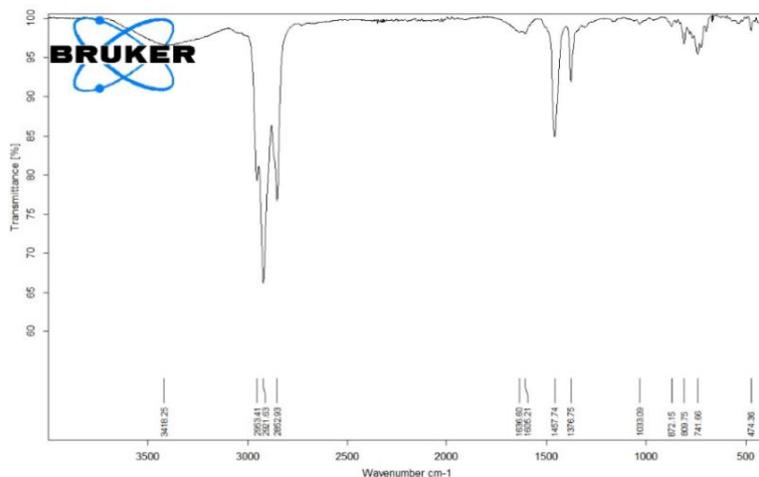


Рис. 3. ИК-спектр образца нефтешлама, отобранного с накопительного (разделочного) резервуара P-21/2

Полученные ИК-спектры нефтешламов характеризуются валентными колебаниями метильных групп (CH_3), которые наблюдаются в виде двух полос поглощения при 2950 и 2850 cm^{-1} . Валентные колебания метиленовых групп (CH_2) также наблюдаются в виде двух полос поглощения (2920 и 2850 cm^{-1}), обусловленных антисимметричными (vasCH_2) и симметричными (vsCH_2) валентными колебаниями [21, 22]. Содержание полос поглощения 720, 1380 и 1460 cm^{-1} также указывают на присутствие метильных и метиленовых групп в парафиновых углеводородах. В ИК-спектрах выявлено, что для изучаемых образцов характерно высокое содержание парафиновых структур как нормального, так и разветвленного изостроения.

Известно [23], что для исследования ароматических структур наиболее информативны полосы поглощения 1600 cm^{-1} . Спектры всех образцов характеризуются наличием полос поглощения в диапазоне 1650-1636 cm^{-1} : высокая интенсивность данных пиков для образцов нефтешламов, отобранных после шнекового транспортера и с площадки сушки, что свидетельствует о высоком содержании в них ароматических углеводородов. Для данных нефтяных шламов также отмечается наличие интенсивной полосы поглощения 1030 cm^{-1} , характерной для SO_2 -группы.

Определение содержания металлов в образцах нефтешлама проводили методом рентгенофлуоресцентного анализа на приборе «X-Ray Innov-X Systems», результаты которого представлены в таблице 2.

Таблица 2. Содержание металлов в нефтешламах

Элемент	Место отбора проб		
	площадки (УПШ) сушки	после шнекового транспортера выгрузки твердой фазы	Накопительный (разделочный) резервуар Р-21/2
Ti	0.86	0.80	-
Cr	0.37	0.26	0.08
Mn	0.55	0.58	0.07
Ni	2.17	0.64	0.03
Cu	2.03	2.08	0.09
Zn	11.75	11.67	0.43
Pb	0.36	0.23	0.03
Nb	0.29	0.31	0.10
Mo	0.43	0.48	0.12
Pd	1.27	1.45	0.34
Ag	2.23	2.40	0.57
Cd	1.94	2.19	0.50
Sn	2.15	2.42	0.57
Sb	2.10	2.33	0.50
V	-	0.28	-

В результате проведенных исследований в нефтешламах с площадки сушки и после шнекового транспортера обнаружены: Ti, Mn, Cr, Cu, Zn, Ni, Cd, Ag, Sn, Sb, Mo, Pd примерно одинакового содержания. Для нефтешламов с накопительного резервуара Р-21/2 содержание металлов заметно уменьшается.

Таким образом, на основании анализа нефтешламов с площадки сушки и после шнекового транспортера можно сделать вывод, что они практически наполовину состоят из механических примесей (зольность – 48%) и содержат достаточно высокое количество металлов. Согласно проведенным исследованиям нефтяных шламов нефтеперерабатывающего производства установлено, что концентрация углеводородной составляющей в отходах достаточно низкая для переработки с извлечением нефти, данные отложения могут быть переработаны в качестве компонентов строительных материалов.

Литература:

1. Cheng S., Wang Y., Gao N., Takahashi F., Li A., Yoshikawa K. Pyrolysis of Oil Sludge with Oil Sludge Ash Additive Employing a Stirred Tank Reactor // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2016. – 21 p.
2. Guangji H, Jianbing L, Guangming Z., Recent development in the treatment of oily sludge from petroleum industry: A review// *Journal of Hazardous Materials*. – 2013. – 261. – P. 470-490.
3. Leonardo Jordão da Silva, Flávia Chaves Alves, Francisca Pessôa de França, A review of the technological solutions for the treatment of oily sludges from petroleum refineries // *Waste Management Research*. – 2012. – 30. – P. 1016-1030.
4. BP, BP statistical review of world energy June 2012, London. 16 (2012).
5. Tahhan R.A., Ammari T.G., Goussous S.J., Al-Shdaifat H.I. Enhancing the biodegradation of total petroleum hydrocarbons in oily sludge by a modified bioaugmentation strategy // *International Biodeterioration Biodegradation*. – 2011. – 65. – P. 130-134.
6. Bhattacharyya J.K., Shekdar A.V. Treatment and disposal of refinery sludges: Indian scenario // *Waste Management Research*. – 2003. – 21. – P. 249-261.
7. Liu J., Jiang X., Han X. Devolatilization of oil sludge in a lab-scale bubbling fluidized bed// *J. Hazard. Mater.* – 2011. – 185 (3). – P. 1205-1213.
8. Cui B., Cui F., Jing G., Xu S., Huo W., Liu S. Oxidation of oily sludge in supercritical water// *J. Hazard. Mater.* – 2009. – 165 (1-3). – P. 511-517.
9. Adnan N.A.B., Asmat N. Bioremediation Treatment of Oily Sludge Using Composting Method // *Universiti Teknologi Petronas*. – 2009.
10. Lazar I., Dobrota S., Voicu A., Stefanescu M., Sandulescu L., Petrisor I.G. Microbial degradation of waste hydrocarbons in oily sludge from some romanian oil fields // *J. Pet. Sci. Eng.* – 1999. – 22 (1-3). – P. 151-160.
11. Verma S., Bhargava R., Pruthi V. Oily sludge degradation by bacteria from ankleshwar // *Int. Biodeterior. Biodegrad.* – 2006. – 57 (4). – P. 207-213.
12. Hu G., Li J., Zeng G. Recent development in the treatment of oily sludge from petroleum industry: a review // *J. Hazard. Mater.* – 2013, 261C (13). – P. 470-490.
13. Jean D.S., Lee D.J., Wu J.C.S. Separation of oil from oily sludge by freezing and thawing // *Water Res.*, 1999, 33 (7). – P. 1756-1759.
14. Ning X., Wang W., Han P., Lu X. Effects of ultrasound on oily sludge deoiling // *J. Hazard. Mater.* – 2009. – 171 (1-3). – P. 914-917.
15. Shen M., Li J. Solvent extraction for recovery of crude oil from oily sludge// *Environ. Pollut. Control*. – 2008.
16. Huang M., Ying X., Shen D. Evaluation of oil sludge as an alternative fuel in the production of Portland cement clinker // *Construction and Building Materials*. – 2017. – 152. –P. 226-231.
17. Hu G, Li J, Zeng G. Recent development in the treatment of oily sludge from petroleum industry: A review // *Journal of Hazardous Materials*. – 2013. – 261. – P. 470-490.
18. Karamalidis A.K, Voudrias E.A. Release of Zn, Ni, Cu, SO₂-and CrO₂-as a function of pH from cement-based stabilized/solidified refinery oily sludge and ash from incineration of oily sludge // *Journal of Hazardous Materials*. – 2007. – 141(1). – P. 591-606.

19. Kumar M. A, Manab S. P, Singh B. *Bioremediation: a sustainable eco-friendly biotechnological solution for environmental pollution in oil industries // Journal of Sustainable Development & Environmental Protection.* – 2011. – 1(3). – P. 5-23.
20. Al-Futaisi A, Jamrah A, Yaghi B, et al. *Assessment of alternative management techniques of tank bottom petroleum sludge in Oman // Journal of Hazardous Materials.* – 2007. – 141(3). – P. 557-564.
21. Бадикова А.Д., Кудашиева Ф.Х., Ялалова Р.А., Рулло А.В., Сахибгареев С.Р. *Возможности спектральных методов анализа для изучения состава нефтешамов// Известия ВУЗов. Прикладная химия и биотехнология.* – 2017. – 7 (2). – С. 124-138.
22. Сильверстейн Р., Вебетер Ф., Кимл Д. *Спектрометрическая идентификация органических соединений.* – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011. – 520 с.
23. Иванова Л.В., Сафиева Р. З., Кошелев В. Н. *ИК-спектрометрия в анализе нефти и нефтепродуктов// Вестник Башкирского университета.* – 2008. – 13(4). – С. 869-874.

Мұнай шламдары – бұл мұнай мен мұнай өнімдерін өндіру, өңдеу және тасымалдау процесінде пайда болатын көмірсутекті және көмірсутекті емес бөліктерден тұратын және қоршаған ортаның қауіпті ластаушылары болып табылатын күрделі органикалық қоспасы. Бұл жұмыстың мақсаты «Павлодар мұнай-химия зауыты» ЖШС сынамаларды іріктеудің әртүрлі орындарынан оларды одан әрі тиімді кәдеге жарату мүмкіндігін зерделеу үшін іріктелген мұнай шламының физикалық-химиялық құрамын зерделеу болып табылады.

Түйін сөздер: мұнай шламы, мұнай өңдеу, ИҚ-спектроскопия, рентгенофлуоресценттік талдау, жол жабындары.

Oil slurries are a complex organic mixture consisting of hydrocarbon and non-hydrocarbon parts formed during oil and gas production, processing and transportation of oil and petroleum products, and are dangerous environmental pollutants. The purpose of this work is to study the physical and chemical composition of oil sludge taken from various sampling sites of Pavlodar petrochemical plant LLP to study the possibility of their further effective utilization.

Key words: oil sludge, oil refining, IR spectroscopy, x-ray fluorescence analysis, road surfaces.