

УДК 665.622.43.0666

Э. А. Галиуллин, Р. З. Фахрутдинов, Р. Джимасбе

## ОБЕЗВОЖИВАНИЕ НЕФТЕШЛАМОВ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

*Ключевые слова: нефть, нефтешлам, деэмульгирование.*

*Экспериментально исследовался процесс обезвоживания нефтешламов методом термомеханического воздействия. Проведены анализы получаемых продуктов, дана оценка возможностям технологии.*

*Keywords: oil, oil sludge, deemulsification.*

*The processes of dewatering sludge by thermomechanical impact was studied. The analysis of the resulting products was made,*

### Введение

Нефтешламы представляют собой разнообразные по составу отходы. По составу это сложные физико-химические смеси, которые состоят из стойкой водо-нефтяной эмульсии с суспендированными механическими примесями (глины, окислов металлов, песка). Соотношение составляющих нефтешлам элементов может быть самым различным. Их примерный состав: вода -30-85 %, нефтепродукты - 10-55 %, твердые примеси - 0-45 % [1].

В зависимости от способа образования и, соответственно, физико-химического состава нефтяные шламы подразделяются на несколько групп или видов:

- нефтешламы, образующиеся в процессе добычи (промысловые), подготовки, транспортировки (трубные) и хранения (резервуарные) нефти, а также очистки сточных вод нефтяных заводов. Содержат многочисленные соли, выпавшие твердые углеводороды, механические примеси (в том числе и частицы горных пород). Данный тип отходов представляет большую опасность для окружающей среды и подлежит захоронению или переработке.

- нефтешламы, образующиеся в результате ликвидации всевозможных аварий (разливов). Выделяют придонные, собранные со дна различных водоёмов после произошедшего разлива нефти, и грунтовые, являющиеся продуктом соединения почвы и пролившейся на неё нефти, а также нефтешламы, собранные с поверхности морей и океанов. При позднем обнаружении или масштабной аварии природе может быть нанесён огромный ущерб.

Нефтешламы собираются и накапливаются и на специально отведенных местах - шламонакопителях (площадках, бункерах, амбарах) с целью дальнейшей утилизации [2].

### Утилизация нефтешламов

Переработка и утилизация нефтешламов - это важная экологическая и экономическая задача, решение которой необходимо для защиты окружающей среды и повышения экономической целесообразности производства нефтепродуктов. Из нефтешламов получают много полезных продуктов, в частности товарную нефть, топливо для котельных установок, некоторые строительные материалы, а также очищенную воду.

Первой стадией утилизации нефтешламов выступает отделение механических примесей (фильтрация,

осаждение, и пр.). Затем следует стадия обезвоживания, которая может быть реализована различными механическими (отстаивание, центрифугирование, сушка, вымораживание) термическими и химическими методами, а также их комбинациями.

Неразделяемые эмульсии, которые нельзя регенерировать, подвергаются сжиганию в многоподовых и барабанных печах с утилизацией выделяемого тепла [3].

### Обезвоживание нефтешламов

Нефтешламы представляют собой трудноразделяемые нефтяные эмульсии, их обезвоживание представляет собой сложную задачу. Непрерывная (внешняя, сплошная) фаза образует дисперсионную среду, а диспергированная в ней жидкость образует дисперсную (внутреннюю) фазу. Характерной особенностью эмульсий является сферическая форма частиц (капелек, глобул) дисперсной фазы, так как такая форма имеет наименьшую поверхность и наименьшую свободную энергию. Нефтешламы, как правило, относятся к эмульсиям второго рода, то есть представляют собой эмульсии типа В/М. В настоящее время считается, что основными стабилизаторами таких эмульсий являются коллоидно-диспергированные в нефти в виде мицелл асфальтосмолистые вещества. Коллоидные частицы, участвующие в образовании мицелл, накапливаются на поверхности раздела фаз нефть-вода и образуют механически прочную пленку [4].

Процесс разрушения нефтяных эмульсий можно разбить на 3 элементарные стадии:

1. Столкновение взвешенных водяных капелек.
2. Слияние их в более крупные.
3. Осаждение укрупнившихся капель.

Чтобы обеспечить возможно большее число столкновений водяных капелек увеличивают скорость их движения в нефти различными способами: перемешиванием в специальных смесителях, при помощи ультразвука, электрического поля, подогрева и т. п. Все существующие способы по типу энергии, прилагаемой для обезвоживания нефтешламов, можно разделить на следующие группы:

1. Механические — фильтрация, центрифугирование, обработка ультразвуком, магнитным полем [5].
2. Термические — подогрев и отстаивание при атмосферном давлении и под избыточным давлением, промывка горячей водой, криодеэмульгирование [6].

3. Физико-химические — обработка эмульсии различными (чаще всего поверхностно-активными) реагентами-деэмульгаторами.

4. Электрические — обработка эмульсии в постоянном или переменном электрическом поле.

Ввиду того, что эффективность деэмульсации определяется множеством факторов, на практике ни один из перечисленных способов в чистом виде не применяется. В промышленности нашли применение сочетания различных способов, или комбинированные методы разрушения нефтяных эмульсий [7]. Не существует одного универсального метода деэмульсации, в каждом отдельном случае подбирается наиболее эффективный.

Нефтяные эмульсии, образующиеся в нефтешламах представляют собой состаренные эмульсии, характеризующиеся прочным адсорбционно-солевым слоем на поверхности глобул воды, который препятствует их коалесценции. Такие эмульсии поддаются разрушению с большим трудом, требуется тщательный подбор реагентов. Решение данной задачи является актуальной проблемой в современной нефтяной промышленности. В работах [8-13] предлагаются различные способы отделения воды от нефтешламов.

### Описание эксперимента

Для исследования процесса обезвоживания нефтешлама термомеханическим способом с применением центробежной форсунки был проведен эксперимент. В качестве сырья был использован нефтешлам без механических примесей, содержащий около 40% масс. воды и 8,7 г/л солей. Принципиальная схема установки приведена на рис.1.

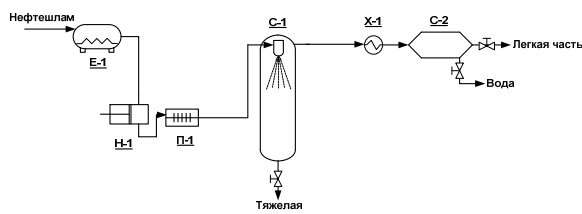


Рис. 1 - Принципиальная схема установки обезвоживания нефтешлама

Сырье из обогреваемой емкости Е-1 подается насосом Н-1 в подогреватель П-1, где нагревается до температуры 150-200°C, а затем направляется в сепаратор С-1, оснащенный центробежной форсункой. Паронефтяная эмульсия движется с высокой скоростью по тангенциальному каналу форсунки, что позволяет мелко диспергировать сырьевую смесь. При этом происходит разрушение "бронирующего" слоя на глобулах воды за счет механического распыления и испарения. В С-1 происходит разделение потока на тяжелую неиспаряющуюся часть и паровую фазу. Паровая фаза направляется в конденсатор Х-1, а затем в сепаратор С-2, где происходит разделение конденсата на легкую органическую часть и воду.

Таким образом, в вышеописанном методе сочетаются механический (диспергирование в форсунке) и термический (испарение) приемы разделения водонефтяных эмульсий. Метод имеет ограничения по сырью - в

нем недопустимо присутствие мехпримесей, поскольку они вызовут засорение форсунки.

Материальный баланс эксперимента приведен в таблице 1.

Таблица 1 - Материальный баланс эксперимента

Приход			Расход		
Сырье	кг	%мас.	Продукт	кг	%мас.
Нефтешлам	0,528	100	Легкая часть	0,064	12
			Тяжелая часть	0,248	47
			Вода	0,216	41
Итого	0,528	100	Итого	0,528	100

### Результаты анализов полученных продуктов и их обсуждение

Для полученных продуктов был проведен ряд анализов.

Для тяжелой части:

- определение содержания воды по методу Дина-Старка (ГОСТ 2477-65);
- определение содержания солей электрометрическим методом (ASTM D 3230-89);
- определение содержания общей серы методом спектрометрии (ГОСТ Р 51947-2002).

Для легкой части:

- определение плотности ареометром (ГОСТ 51069-97);
- фракционный состав (атмосферная разгонка, ГОСТ 2177-99);
- определение содержания общей серы методом спектрометрии (ГОСТ Р 51947-2002).

Результаты анализов для тяжелой и легкой частей приведены в табл. 2. Фракционный состав легкой части представлены на рис.2.

Таблица 2 - Результаты анализов органической части нефтешлама

Продукт	Результаты анализа			
	W воды, % мас.	W солей, г/л.	Плотность при 20°C, г/см3	W серы, % мас.
Тяжелая часть	0,06	18,43	-	3,51
Легкая часть	отсутст.	отсутст.	0,846	1,99



Рис. 2 - Результаты атмосферной фракционной разгонки (ИТК) легкой части

Исходя из проведенных анализов, можно судить о подготовленности обезвоженного продукта. По степени подготовки нефти на промыслах разделяют на 3 группы [14]. Массовая доля воды в тяжелой части обезвоженного нефтешлама составила 0,06 % мас., что удовлетворяет требованиям стандарта (1-я группа подготовки). При этом концентрация хлористых солей в тяжелой части составила 18,43 г/л., что недопустимо. Во избежание накопления хлористых солей в органической части, нефтешлам предварительно необходимо промыть пресной водой. В легкой части вода и соли отсутствуют.

Массовое содержание серы в тяжелой и легкой частях составило 3,51 и 1,99 % масс. соответственно. Согласно стандарту тяжелая часть относится к особо высокосернистой, а легкая часть к высокосернистой. Плотность легкой части составила 846 кг/м<sup>3</sup>, что соответствует 1-му типу. Фракционная разгонка иллюстрирует сравнительно невысокий (ок. 10% мас.) выход фракций с температурой выкипания до 300.

Таким образом, описанный выше процесс позволяет эффективно разрушать "состаренные" эмульсии и отделять воду от нефтешламов. При этом получаемую легкую и тяжелую органические части можно смешать или перерабатывать раздельно. Выделенная вода не содержит солей и растворенных газов и может быть использована в технологических целях.

### Литература

1. <https://ru.wikipedia.org/wiki/Нефтешламы>.
2. Мазлова Е.А., Мещеряков С.В. Проблемы утилизации нефтешламов и способы их переработки. Монография. Издательский дом «Ноосфера», 2001. 56с.

3. Тимофеева С.С., Тимофеев С.С. Современные технологии переработки нефтешламов // Успехи современного естествознания. – 2009. – № 8 – С. 10-11
4. Левченко Д.Н., Бергштейн Н.В., Худякова А.Д., Николаева Н.М. Эмульсии нефти с водой и методы их разрушения. М., Химия, 1967.
5. Ермеев А. М., Елпидинский А. А. Вестник Казан. техн. ун-та, 16, 2, 170-173 (2013)
6. Ермеев А. М., Елпидинский А. А. Вестник Казан. техн. ун-та, 17, 20, 293-295 (2014)
7. Заббаров Р. Р., Хуснутдинов И. Ш. Вестник Казан. техн. ун-та, 14, 9, 222-223 (2011)
8. Установка для обезвреживания нефтяного шлама: пат. 57428 . Федерация. №2006112618/22, заявл. 18.04.2006; опубл. 10.10.2006
9. Установка для обезвреживания нефтяного шлама: пат. 100186 Рос. Федерация. №2009148645/03, заявл. 29.12.2009; опубл. 10.12.2010. 3 с.
10. Механизированный комплекс по переработке нефтешламов: пат. 28685 Рос. Федерация. №2002135116/20; заявл. 27.12.2002, опубл. 10.04.2003. 3с.
11. Линия по обезвреживанию нефтесодержащего шлама: пат. 82208 Рос. Федерация, заявл. 29.12.08, опубл. 20.04.2009. 4 с.
12. Способ обезвреживания нефтесодержащего шлама: Пат. 2395466 Рос. Федерация. №2008147569; заявл. 02.12.2008; опубл. 27.07.2010. 7 с.
13. Жаров О.А., Лавров В.А. Современные методы переработки нефтешламов // Экология производства. 2004. №5. С. 43-51.
14. ГОСТ 51858-2002 Нефть. Общие технические требования.

© Э. А. Галиуллин, аспирант каф. химической технологии переработки нефти и газа КНИТУ, [edward@ingehim.ru](mailto:edward@ingehim.ru); Р. З. Фахрутдинов, проф. каф. химической технологии переработки нефти и газа КНИТУ, [frz07@mail.ru](mailto:frz07@mail.ru); Р. Джимасбе, магистрант той же кафедры.

© E. A. Galiullin, of "Chemical technology of petroleum and gas processing" department of KNRTU, [edward@ingehim.ru](mailto:edward@ingehim.ru); R. Z. Fakhrutdinov, professor of "Chemical technology of petroleum and gas processing" department of KNRTU, [frz07@mail.ru](mailto:frz07@mail.ru); R. Djimasbe, undergraduate student of "Chemical technology of petroleum and gas processing" department of KNRTU.