

А. М. Ермеев, А. А. Елпидинский

ОБЕЗВОЖИВАНИЕ НЕФТЕШЛАМА МЕТОДОМ ВОЗДЕЙСТВИЯ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУР

Ключевые слова: нефть, нефтешлам, демульгирование, замораживание, криодемульсация.

В работе рассмотрена возможность применения низких температур в процессе обезвоживания нефтешлама. Дана оценка механическому воздействию на замёрзший нефтешлам, как способу повышения эффективности его разделения. Поставлены вопросы и цели дальнейших исследований, позволяющие сформировать научный подход к оценке поведения нефтяных систем при их замораживании и оттаивании.

Keywords: oil, oil sludge, demulsification, freezing, cryodemulsification.

This paper considers the possibility of the use of low temperatures in the sludge dewatering process. The estimation of mechanical stress on the frozen slime, as a way to improve the efficiency of its division. Put issues and objectives for further research, enable us to establish a scientific approach to the evaluation of the behavior of petroleum systems in their freezing and thawing.

Введение

Одной из первоочередных задач, направленной на сокращение негативного воздействия отходов на окружающую среду и улучшение ресурсообеспечения экономики, является переработка и обезвреживание ряда видов твердых отходов, а также отходов, улавливаемых средозащитными сооружениями в процессе очистки сбросов в водные объекты и выбросов в атмосферу. Практически все эти отходы являются токсичными, но их ресурсная ценность подтверждена технико-экономическими исследованиями и практическими результатами, полученными на основе их опытной переработки.

В частности, существует проблема утилизации нефтешламов, образующихся при строительстве нефтяных и газовых скважин, при промысловой эксплуатации месторождений, при обезвоживании нефтяных эмульсий, при очистке сточных вод, содержащих нефтепродукты, а также при чистке резервуаров и другого оборудования. Нефтяные шламы по составу чрезвычайно разнообразны и представляют собой сложные системы, состоящие из нефтепродуктов, воды и минеральной части (песок, глина, ил и т.д.), соотношение которых колеблется в очень широких пределах. Состав шламов может существенно различаться, т.к. зависит от типа и глубины перерабатываемого сырья, схем переработки, оборудования, типа коагулянта и др. В основном, шламы представляют собой тяжелые нефтяные остатки, содержащие в среднем (по массе) 10 – 56% нефтепродуктов, 30 – 85% воды, 1,3 – 46% твердых примесей.

Накопление нефтешламов, как правило, осуществляется на специально отведенных для этого площадках или в бункерах без какой-либо сортировки или классификации. Анализ существующего положения показал, что на данный момент основная часть образующихся нефтезагрязнённых отходов размещается в шламонакопителях нефтяных амбаров.

В шламонакопителях происходят естественные процессы – накопление атмосферных осадков, развитие микроорганизмов, протекание окислительных и других процессов, «старение» нефтешлама и прочее. Состав нефтяного шлама, хранящегося

в шламонакопителях в течение нескольких лет, отличается от состава свежего. Нефтяной шлам, образующийся в резервуарах для хранения нефтепродуктов, по составу и свойствам также отличается от нефтяного шлама очистных сооружений [1].

Нефтешламонакопители являются долговременными источниками загрязнения окружающей среды нефтепродуктами за счёт испарения их с открытых поверхностей накопителей, миграции в грунтовые воды при миграции в грунте и в поверхностные водоёмы при переливах.

Существование уже заполненных нефтешламовых амбаров требует значительных затрат для уменьшения экологического ущерба и является фактором, сдерживающим добычу нефти. Поэтому в нефтяной промышленности особенно остро стоит вопрос о ликвидации нефтяных шламов, накопленных на нефтедобывающих и нефтеперерабатывающих предприятиях с начала их эксплуатации.

Переработка нефтесодержащих отходов представляет собой сложную техническую и технологическую задачу, обусловленную прежде всего устойчивостью нефтяной эмульсии, значительным содержанием механических примесей, неоднородностью перерабатываемого сырья, и направлена на разделение его на углеводородную часть, воду и механические примеси [2]. Но большинство применяемых на практике технологий механического и физико-химического отделения шламов от воды многостадийны, трудоемки и связаны с большими материальными затратами [3]. Поэтому, нынешней нефтеперерабатывающей промышленности необходимы новые нетрадиционные и, одновременно, эффективные способы разделения водонефтяных смесей.

Одним из наименее распространённых и малоизученных способов разделения водонефтяных эмульсий и, в частности, нефтешламов является эффект вымораживания воды из эмульсионной среды.

Примером отечественной разработки данной темы является совместная работа кафедры микробиологии КФУ и ОАО «Казаньоргсинтез». В этой работе исследуется влияние эффектов замораживания и оттаивания шлама предприятия органического синтеза в процессах, важных для последующего биологического обезвреживания данного отхода.

Определено влияние замораживания и оттаивания на обезвоживание шламовой эмульсии, ее структуру, численность и дыхательную активность микрофлоры шлама, токсикологические характеристики водной фазы шлама. Обнаружено, что замораживание и оттаивание вызывает дестабилизацию структуры шлама, которая проявляется в ускорении его обезвоживания при центрифугировании.

За 20 минут центрифугирования от исходного шлама отделяется вода в количестве 28 % по массе, тогда как от шлама после замораживания и оттаивания – более 39 %. Таким образом, замораживание и оттаивание дестабилизирует структуру шлама и способствует увеличению эффективности его обезвоживания в модельных условиях центрифугирования [4].

Однако, упомянутая работа касается обезвоживания смеси синтетических органических веществ, а тематикой данной статьи является описание результатов опытов посвящённых разделению методом замораживания водонефтяных эмульсий и нефтешламов.

Методика проведения экспериментов Отбор и подготовка образцов

Для лабораторных исследований использовались пробы нефтешлама с реально использовавшихся шламонакопителей:

- нефтешлам №1, с содержанием воды 70% об., наиболее устойчивый из исследуемых;
- нефтешлам №2 с содержанием воды и солей 62% об. и 86400 мг/дм³ соответственно.

Перед каждым опытом содержимое канистры с пробой нефтешлама тщательно перемешивалось. Также, для расширения полноты картины исследуемого эффекта, для некоторых опытов нефтешлам №1 подвергался перемешиванию пропеллерной мешалкой в течении двух минут при частоте вращения вала мешалки 2000 мин⁻¹

В ходе исследований также использовались искусственно созданные эмульсии:

- водонефтяная эмульсия №1 из нефти с плотностью 840 г/дм³ и объёмным содержанием воды 28,5% об;
- водонефтяная эмульсия №2 из нефти с плотностью 875 г/дм³ и объёмным содержанием воды 35% об;
- водонефтяная эмульсия №3 из нефти с плотностью 875 г/дм³ и объёмным содержанием воды 70% об.

Для их изготовления использовались безводные нефти добытые на промыслах. Необходимые объёмы нефти и аналога пластовой воды измерялись мерными цилиндрами и эмульгировались в герметичном стакане пропеллерной мешалкой с частотой вращения 2000 мин⁻¹ в течении двух минут.

В ряде случаев замораживание и размораживание осуществлялось при введении в образец реагента-деэмульгатора. Отметим, что данные нефтешламы являются устойчивыми к термохимическому обезвоживанию.

Процедура замораживания и оттаивания

Для определения точного объёма выделившейся воды замораживание образцов проводилось в открытых мерных стаканах и мерных колбах с герметичными пробками.

В ходе исследования замораживание и размораживание осуществлялось следующими способами:

- быстрое замораживание;
- медленное замораживание;
- быстрое оттаивание в водяной бане;
- медленное оттаивание в условиях комнатной температуры.

Отделение воды в процессе размораживания происходило посредством сил гравитации, без использования центрифуги.

Результаты опытов приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Результаты исследований

Образец и скорость вращения мешалки (если использовалось предварительное перемешивание)	Температура (°C) и характер замораживания	Температура (°C) и характер оттаивания	Массовая доля отделившейся воды от начального её содержания, в %
1	2	3	4
ВЭ №2	-15 быстрое	+50 быстрое	34, 48
НШ №1 (2,5*10 ³ мин ⁻¹)	-10 быстрое	+80 быстрое	следы
НШ №1 (2,5*10 ³ мин ⁻¹)	-10 быстрое	+50 быстрое	46, 51
ВЭ №3	-10 быстрое	+50 быстрое	66, 74
ВЭ №2	-10 быстрое	+25 медленное	следы
НШ №1	-5 медленное	+50 быстрое	47, 52
НШ №1	-5 медленное	+24 медленное	79
НШ №1	-5 медленное, в жидкостном термостате	+25 медленное, в жидкостном термостате	77, 77, 80
НШ №1 (2,5*10 ³ мин ⁻¹)	-5 медленное	+24 медленное	43,50
Тот же НШ №1 (2,5*10 ³ мин ⁻¹) повторно замороженный	-5 медленное	+24 медленное	64
НШ №1	-5 медленное	+24 медленное	74,71,73,74
Тот же НШ №1 повторно замороженный	-5 медленное	+24 медленное	80,76,78,80
ВЭ №1 (3*10 ³ мин ⁻¹)	-5 медленное	+24 медленное	75, 80, 80
ВЭ №1, реагент L6003+ДФ1+АСН 3 мин	-5 медленное	+24 медленное	20, 25
ВЭ №2	-5 медленное	+24 медленное	42, 29
НШ №1 + Лапрол 6003 35 мклитр/50 мл шлама	-5 медленное	+24 медленное	79
НШ №1 + Лапрол 4202 35 мклитр/50 мл шлама	-5 медленное	+24 медленное	79
НШ №1 + Рекорд 118 35 мклитр/50 мл шлама	-5 медленное	+24 медленное	76

Окончание табл. 1

1	2	3	4
НШ №1 + СНПХ 35 мклитр/50 мл шлама	-5 медлен- ное	+24 медлен- ное	76
НШ №1 + Кон- трольная 35 мклитр/50 мл шлама	-5 медлен- ное	+24 медлен- ное	76
НШ №1	-5 медлен- ное	+24 медлен- ное, с пенет- рацией по всему объёму	80
НШ №1	-5 медлен- ное	+24 медлен- ное, с раз- рыхлени-ем по всему объёму	88
НШ №1 в чашке Петри, тонким слоем	-5 медлен- ное	+24 медлен- ное	75
НШ №1 в чашке Петри, тонким слоем	-5 медлен- ное	+24 медлен- ное, с раз- рыхлени-ем по всему объёму	80

Анализ результатов

Результаты опытов показывают, что хороший деэмульсационный эффект оказывает сочетание медленного замораживания и медленного оттаивания. Наихудший же результат получен от сочетания быстрого замораживания и быстрого же оттаивания. Было обнаружено, что повторное замораживание уже разделившегося нефтешлама увеличивает объём отделившейся воды на 5-6%, а также делает её чище и прозрачнее. Также, повторное замораживание очищало стенки стаканов от налипших на них асфальто-смолистых отложений, не отделившихся после первого замораживания.

Добавление реагентов, применяющихся при термохимическом способе деэмульгирования на промыслах, не усилило действие криодеэмульсационного эффекта.

Наибольшее отделение воды наблюдалось при сочетании медленного замораживания и медленного оттаивания вкупе с пенетрацией или разрыхлением замерзшего шлама перед разморозкой.

Причём, разрыхление дало на 5-8% больший результат, нежели пенитрация.

Заключение

Разделение водонефтяных смесей путём замораживания и оттаивания представляет собой весьма эффективный метод борьбы с нефтешламами. Однако, в отечественной и мировой научной литературе отсутствуют обобщённые данные касаемо только этого эффекта.

К числу задач, требующих решения следует отнести: построение зависимостей эффективности метода от исходного процентного состава водонефтяной смеси, от группового (фракционного) состава нефтяной фазы, массового содержания солей в воде. Пренебрегать влиянием этих, и многих других факторов на результат деэмульсации нельзя.

В связи с этим, исследование криодеэмульсационного эффекта – предмет дальнейших исследований, в том числе и на кафедре ХТПНГ, с использованием широкого спектра приборов анализа.

В настоящее время нами проводится анализ этих данных и строится модель, объясняющая эффект криодеэмульсации.

Литература

1. Юльtimiрова И.А. Проблемы утилизации нефтешламов. Налоги. Инвестиции. Капитал. - 2003. - №5. - 201 с.
2. Цгоев, Т.Ф. Методы утилизации нефтесодержащих отходов [Текст] / Т. Ф. Цгоев, Г. В. Иликоев // Труды молодых ученых. - Владикавказ, - 2011. - №3-4. - С. 59-67
3. Гуславский, А.И. Перспективные технологии очистки воды и почвы от нефти и нефтепродуктов [Текст] / А.И. Гуславский, З.А. Канарская // Вестник Казанского технологического университета. - 2011. - № 20. – 192 с.
4. Несмелов, А.А. Подготовка содержащего углеводороды шлама к биологическому обезвреживанию [Текст] / А.А. Несмелов, Т.В. Григорьева, Р.Х. Хузянов и др. // Вестник Казанского технологического университета. - 2012. - № 14. - С. 177-181.

© А. А. Ермеев – магистр каф. химической технологии переработки нефти и газа КНИТУ, arthur.ermeev@mail.ru; А. А. Елпидинский – канд. техн. наук, доц. той же кафедры, sinant@yandex.ru.