

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 обезвреживании 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 нефтешламов 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 нефтешламов 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 | Скорость вращения мешалки (если использовалось предварительное перемешивание) | Температура (0С) | Характер замораживания | Температура (0С) | Характер оттаивания | Массовая доля отделившейся воды от начального её содержания, в % | | |
|-----------------------------------|---|------------------------------------|------------------------|--|---------------------|--|-----------|----|
| ВЭ №2 | -15 | быстрое | +50 | быстрое | 34, 48 | | | |
| НШ №1 (2,5*103мин-1) | -10 | быстрое | +80 | быстрое | следы | | | |
| НШ №1 (2,5*103мин-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*103мин-1) | -5 | медленное | +24 | медленное | 43,50 | | | |
| Тот же НШ №1 (2,5*103мин-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*103мин-1) | -5 | медленное | +24 | медленное | 75, 80, 80 | | | |
| ВЭ №1,реагент Л6003+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 | медленное | +24 | медленное | 76 |
| НШ №1 + Контрольная | 35 мклитр/50 мл шлама | -5 | медленное | +24 | медленное | 76 | | |
| НШ №1 | -5 | медленное | +24 | медленное, с пенетрацией по всему объёму | 80 | | | |
| НШ №1 | -5 | медленное | +24 | медленное, с разрыхлени-ем по всему объёму | 88 | | | |
| НШ №1 в чашке Петри, тонким слоем | -5 | медленное | +24 | медленное | 75 | | | |
| НШ №1 в чашке Петри, тонким слоем | -5 | медленное | +24 | медленное | 75 | | | |

медленное +24 медленное, с разрыхлени-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 вкуче 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 касаются 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.