

М. А. Кеймиров, В. А. Гараханов, А. Т. Хангельдиев

## СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТЕШЛАМОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ НА НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИХ ЗАВОДАХ ТУРКМЕНИСТАНА

*Ключевые слова:* нефтяные шламы, утилизация, переработка, методы, загрязнение, оборудование, отходы нефтепереработки, загрязнение окружающей среды, нефтепродукты, газовый конденсат, экстракция растворителем, степень извлечения.

*В работе приведены результаты изучения химического состава некоторых образцов нефтяных шламов, образованных на нефтеперерабатывающих заводах Туркменистана. Изучение состава нефтяных шламов Туркменбашинского комплекса нефтеперерабатывающих заводов (ТКНПЗ) и Сейдинского нефтеперерабатывающего завода (СНПЗ) показало наличие в них механических примесей: в образцах (ТКНПЗ), РВС-№208 -3,44% и РВС-№216 -4,41%. Содержание органических компонентов нефтяных шламов в этих образцах соответственно следующее: асфальтены 38,08% и 12,31%; смолы 15,06% и 31,18%; масла 43,41% и 52,09%. В образце, РВС-№246 содержание механических примесей 56,48% и нефтепродуктов 43,52% (в том числе: асфальтены 2,36%, смолы 3,65%, масла 37,51%). Состав нефтяных шламов отобранных в СНПЗ (с сооружения биологической очистки-СБО и с сооружения механической очистки-СМО): в образцах, СБО 62,37-62,92%; а в образце СМО 2,03% механических примесей. Содержание химических компонентов нефтяных шламов в этих образцах соответственно следующее: асфальтены 1,7 и 7,87%; смолы 16,10 и 17,58%; масла 19,45 и 72,52%. Изучен способ переработки нефтяных шламов ТКНПЗ и СНПЗ газовым конденсатом и для сравнения в качестве экстрагента использовали прямогонный бензин и риформат, являющиеся полуфабрикатами предприятий. В результате проведенных исследований был сделан вывод о том, что газовый конденсат, используемый на заводе в качестве дополнительного сырья, может успешно применяться в качестве растворителя при переработке нефтяного шлама. Для более полного извлечения нефтепродуктов из нефтяных шламов, необходима их многоступенчатая переработка растворителем.*

М. А. Keymirov, V. A. Garahanov, A. T. Hangeldiyev

## METHOD OF PROCESSING OIL SLUDGE GENERATED AT OIL REFINERIES IN TURKMENISTAN

*Key words:* oil sludge, recycling, processing, methods, pollution, equipment, oil refining waste, environmental pollution, petroleum products, gas condensate, solvent extraction, extraction rate.

*The paper presents the results of studying the chemical composition of some samples of oil sludge produced at oil refineries of Turkmenistan. The study of oil sludge composition of Turkmenbashi complex of oil refineries (TCOR) and Seydi oil refinery (SOR) showed the presence of mechanical impurities in them: in samples (TCOR), RVS-No.208 -3.44% and RVS-Nj.216 -4.41%. The content of organic components of oil sludge in these samples, respectively, is as follows: asphaltenes 38.08% and 12.31%; resins 15.06% and 31.18%; oils 43.41% and 52.09%. In the sample RVS-No.246 the content of mechanical impurities 56.48% and oil products 43.52% (including: asphaltenes 2.36%, resins 3.65%, oils 37.51%). The composition of oil sludge sampled in the SOR (from the biological treatment plant - BTP and from the mechanical treatment plant - MTP): in the samples, BTP 62.37-62.92%; and in the sample of MTP 2.03% of mechanical impurities. The content of chemical components of oil sludge in these samples, respectively, is as follows: asphaltenes 1.7 and 7.87%; resins 16.10 and 17.58%; oils 19.45 and 72.52%. The method of processing of oil sludge from TCOR and SOR with gas condensate was studied and for comparison straight-run gasoline and reformat, which are semi-finished products of the enterprises, were used as extractants. As a result of the research, it was concluded that gas condensate used at the plant as an additional raw material can be successfully used as a solvent in the processing of oil sludge. For more complete extraction of oil products from oil sludge, their multistage processing by solvent is necessary.*

### Введение

Определенное количество промышленных отходов образуется в каждой отрасли, включая производство химической, нефтегазоперерабатывающей промышленности. Утилизация этих отходов имеет экологическое и экономическое значение, так как часть этих отходов оказывают вредное воздействие на окружающую среду, а некоторые отходы могут быть дополнительно переработаны с извлечением ценных компонентов. Накопление этих отходов, также создает проблему выделения и организации специальных мест хранения. В качестве объекта исследования выбраны нефтяные шламы, образующиеся на нефтеперерабатывающих заводах Туркменистана, содержащие в своем составе нефть и нефтепродукты (производственное сырье), а также механические примеси и воду (балласт отхода). Токсичность нефтяных шламов связана, в основном, с содержанием в их составе нефти и нефтепродуктов.

Нефтяные шламы относятся к 3 классу опасности. Поэтому их нельзя утилизировать путем захоронения на полигонах.

Исходя из природы происхождения нефтяные шламы существенно различаются по составу и своим свойствам, что требует иногда индивидуального подхода к их переработке. Кроме того, необходимо отметить структурную неоднородность нефтяных шламов по своему объему, особенно при их длительном хранении, что связано с действием сил гравитации. При этом, исходя из различия плотностей компонентов нефтяных шламов, более легкие нефтяные фракции сосредотачиваются в верхних слоях, а механические примеси, представленные в основном частичками песка, в нижних.

Нефтяные шламы представляют собой весьма устойчивую трёхкомпонентную систему: масло-вода-

механическая примесь, соотношение которых в зависимости от вида и происхождения нефтяных шламов различна. На основании комплексных физико-химических исследований установлено, что нефтяные шламы содержат в составе значительное количество нефтепродуктов, которые представляют собой в основном тяжелые фракции нефтей [1].

В связи с экологическими проблемами и увеличением объемов отходов нефтяных шламов, интерес к их эффективной переработке возрастает.

Извлечение нефтепродуктов из нефтяных отходов является важной задачей, т.к. с экономической точки зрения позволяет дополнительно извлечь ценное сырье для переработки. Переработка и утилизация нефтяных шламов снижает экологическую нагрузку на окружающую среду. За последние годы было разработано множество методов переработки нефтяных шламов. В основном применяют следующие методы утилизации нефтяных шламов: термический, физический, химический, физико-химический, биологический методы утилизации [1-7].

Наиболее приемлемым, дешевым и технологически легко осуществляемым является метод прямой экстракции. При переработке нефтяных шламов широко используются различные органические растворители. Они растворяют нефтяные шламы в определенных соотношениях, в то время как вода и механические примеси не растворяются и выделяются в виде отдельной фазы. Необходимо отметить, что из методов экстракции наиболее эффективными являются способы экстракции с использованием нескольких растворителей, а также экстракция по методу Сокслета. Из перечисленных первый подход приводит к увеличению себестоимости переработки нефтяных шламов, а второй более сложен в технологическом исполнении.

Часть системы с растворенными в органическом растворителе нефтепродуктами извлекается и направляется в технологическую цепочку переработки нефти.

Производительность обработки нефтяного шлама растворителем можно регулировать несколькими параметрами: соотношением растворителя к нефтешламу, температура проводимого процесса, скорость перемешивания и подбор растворителя.

Так, авторы [8] используют скипидар в качестве растворителя для извлечения нефтепродуктов. Также были использованы метилэтилкетон и сжиженный нефтяной газ. Авторы [9, 10] отмечают высокую степень извлечения нефти при использовании толуола (75,94%) в сравнении с лигроином, керосиновой фракцией, н-гептаном, дихлорметаном, дихлорэтаном и диэтиловым эфиром.

Известно [11], что циклические соединения (нафены, ароматические) хорошо растворяют нефтяной шлам с большим содержанием асфальтенов, а растворители алканового ряда хорошо растворяют нефтяной шлам парафинового типа.

Однако из-за сложной структуры нефтяных шламов, жестких требований по охране окружающей среды и высокой стоимости переработки ни один из разработанных методов не является универсальным. Некоторые технологии разработаны для конкретных

видов нефтяных шламов, другие имеют низкую эффективность и экономически нецелесообразны.

С целью утилизации нефтяных шламов в лаборатории “Химия и технология нефти и газа” Института химии Академии наук Туркменистана проведены исследования по выделению нефтепродуктов из нефтешламов путем их экстракционной переработки. Эти научно-исследовательские работы также связаны с уменьшением или устранением экологического ущерба от накопления нефтяных шламов.

### Экспериментальная часть

Предлагается использовать для переработки нефтяных шламов нефтеперерабатывающих заводах Туркменистана метод экстракции. В качестве растворителя предложено использовать газовый конденсат, который используется в качестве дополнительного сырья предприятия. Известно, что в газовых конденсатах содержатся углеводороды, как алканового, так и циклического ряда, чем и определяется его свойства, как растворителя. Анализ фракционного состава газовых конденсатов, использованного в работе в качестве растворителя, показал более высокое содержание фракций, соответствующих температуре кипения гексана и бензола в легких газовых конденсатах. Для сравнения, при переработке нефтяных шламов были использованы прямогонный бензин и риформат, являющиеся полуфабрикатами предприятий. Были изучены составы ряда нефтяных шламов. Поскольку конкретные стандартизованные методики для определения состава нефтяных шламов отсутствуют, были использованы методики определения состава, содержания воды и содержания механических примесей нефти и нефтепродуктов.

По стандартным методикам определили состав нефтяного шлама и содержание механических примесей [12-14].

Содержание органических компонентов и механических примесей в нефтяных шламах приведены в таблице 1. Как видно из таблицы соотношение компонентов проб нефтешламов разнообразны. Это еще раз демонстрирует влияние происхождения нефтяных шламов.

Пробы нефтяных шламов из разных резервуаров содержат 3,44, 4,412 % песка в РВС -№208, РВС-№216 и 56,48% в РВС-№246. Составы проб нефтяных шламов, отобранных в трех точках шламонакопителя СБО, по содержанию песка аналогичны, то есть находятся в пределах 62,37-62,92%. В пробе СМО, установлено, что содержание песка составляет 2,03 %.

Содержание асфальтенов, смол и масел в пробах нефтяных шламов ТКНПЗ соответственно равны: в РВС №246 - 2,36; 3,65; 37,51%, в РВС №208- 38,08; 15,06; 43,41% и в РВС №216- 12,31; 31,18; 52,09%, а в пробах СНПЗ соответственно: в СБО (среднее)-1,77; 16,08; 19,4%, в СМО -7,87; 17,58; 72,52%. Результаты содержания органических компонентов различных проб нефтешламов указывают на отсутствие какой-либо определенной закономерности их соотношения.

**Таблица 1 – Содержание химических компонентов и механических примесей в нефтяных шламах (без учета содержания воды)****Table 1 – Content of chemical components and mechanical impurities in oil sludge (excluding water content)**

Образцы ТКНПЗ	Механические примеси, %	Асфальтены, %	Смоли, %	Масла (углеводороды) %
РВС №246	56,48	2,36	3,65	37,51
РВС-№208	3,44	38,08	15,06	43,41
РВС-№216	4,412	12,312	31,18	52,09
Образцы СНПЗ				
СБО -1	62,84	1,8	15,96	19,4
СБО -2	62,37	1,79	16,24	19,6
СБО -3	62,92	1,73	16,05	19,3
СМО	2,03	7,87	17,58	72,52

Для определения количества воды в нефтяных шламах отобранных проб был проведен эксперимент в соответствии с ГОСТ 2477-65 в аппарате Дина Старка [15].

Полученные результаты показали, что содержание воды в нефтяных шламах различно и составляет для образцов нефтяных шламов РВС №246, РВС №208, РВС №216, соответственно 2,2%, 3,71%, 1,15%, а для СБО -1, СБО -2, СБО -3, СМО - 1,2%, 0,9%, 1,1%, 0,3%.

Образцы нефтяных шламов СБО имеют твердый вид, тогда как образец СМО при комнатной температуре имеет структуру мягкой пасты.

После изучения состава нефтяных шламов были проведены эксперименты по поиску приемов их переработки. Эксперименты проводились с использованием физико-химических методов, основанных на экстракции. При переработке нефтешламов в качестве растворителя использовали газовый конденсат и, для сравнения, прямогонный бензин и риформат, являющиеся полуфабрикатами предприятия. Полученные результаты приведены в таблицах 2-3. Как видно из таблиц, для растворения нефтяных отходов пригоден газовый конденсат, у которого степень извлечения нефтепродуктов при растворении нефтяных шламов близка к показателю степени извлечения прямогонного бензина и риформата, но несколько меньше, чем у бензола.

Учитывая, что нефтепродукты являются полуфабрикатами, с экономической точки зрения выгодно использовать в качестве растворителя газовый конденсат, который является дополнительным исходным сырьем предприятий.

Расчет степени извлечения нефтепродуктов из нефтяных шламов производили по количеству нефтепродуктов в шламе. Количество нефтепродуктов, извлекаемых из нефтяных шламов (степень извлечения) зависит от вида и состава нефтяного шлама и вида растворителя. Так, в образце СМО показатель степени извлечения изменяется от 93,52% (газовый конденсат) до 97,88% (риформат), а в образце РВС №208, соответственно, 61,30% и 65,73%.

Среди факторов, действующих на процесс извлечения нефтепродуктов из нефтяных шламов путем их

растворения в органических растворителях, в основном наиболее значимыми являются температура процесса и соотношение нефтяного шлама к растворителю (газовому конденсату).

**Таблица 2 – Количество нефтепродуктов, извлекаемых при растворении нефтяных шламов ТКНПЗ в различных растворителях (без учета содержания воды)****Table 2 - Amount of petroleum products recovered during dissolution of oil sludge from TCOR in different solvents (excluding water content)**

Растворители	Плотность, $d_{4}^{20}$ , г/см <sup>3</sup>	РВС №246, %	РВС №208, %
Риформат	0,788	94,02	65,73
Прямогонный бензин	0,729	91,22	64,0
Газовый конденсат	0,771	90,76	61,30

**Таблица 3 – Количество нефтепродуктов, извлекаемых при растворении нефтяных шламов СНПЗ в различных растворителях (без учета содержания воды)****Table 3 – Amount of petroleum products recovered when dissolving SOR oil sludge in different solvents (excluding water content)**

Растворители	Плотность, $d_{4}^{20}$ , г/см <sup>3</sup>	СБО -1, %	СБО -2, %	СБО -3, %	СМО, %
Бензол	0,879	99,73	97,79	97,35	99,9
Риформат	0,764	86,88	82,69	82,85	97,88
Прямогонный бензин	0,729	86,23	79,04	80,0	96,27
Газовый конденсат	0,753	85,21	83,72	81,71	93,52

Первоначальное повышение температуры системы приводит к увеличению степени извлечения нефтепродуктов из нефтяных шламов. При более высоких температурах (85°C и более) процесса наблюдается незначительное снижение данного показателя, что связано, по нашему мнению, с процессом испарения определенной части растворителя. Кроме того, значительное повышение температуры процесса неразрывно связано с дополнительным расходом энергоносителей. С позиции эффективности процесса экономически оптимальной является температура 60-70°C.

Исходя из свойств и состава нефтяных шламов, необходимо достаточное количество растворителя для извлечения нефтепродуктов из их состава. Чрезмерное увеличение объема растворителя (газового конденсата) лишь незначительно повышает степень извлечения нефтепродуктов. Проведенные исследования показали, что оптимальным соотношением нефтяной шлам:растворитель является соотношение 1:30.

Различные газовые конденсаты, которые были использованы в качестве растворителя при экстракцион-

ном извлечении нефтепродуктов из нефтяных шламов, имеют различный фракционный состав. Проведены сравнительные исследования эффективности извлечения нефтепродуктов различных газовых конденсатов месторождений Туркменбаши, Корпедже и Дарваза. Их плотности, соответственно, равны 0,771; 0,776 и 0,731 г/см<sup>3</sup>, а конечные температуры их фракционной перегонки составляют: 350<sup>o</sup>С; 240<sup>o</sup>С и 160<sup>o</sup>С.

В качестве образца нефтяного шлама взята проба РВС №246. Степени извлечения нефтепродуктов из данной пробы нефтяного шлама с использованием газовых конденсатов месторождений Туркменбаши, Корпедже и Дарваза составили 71,27%; 89,23% и 90,76%, соответственно. Эти данные демонстрируют, что растворяющая способность газовых конденсатов растет с повышением содержания легколетучих фракций.

### Заключение

Установлено, что при переработке нефтяных шламов могут быть использованы газовый конденсат, который является дополнительным сырьем предприятия, и нефтепродукты, производимые предприятием (прямогонный бензин, риформат).

Степень извлечения нефтепродуктов из нефтяных шламов зависит не только от состава нефтяных шламов и условий проведения процесса, но и от вида используемого растворителя.

Установлено, что оптимальными условиями проведения процесса извлечения нефтепродуктов из нефтяных шламов являются: соотношение Нефтяной шлам: растворитель 1:30, температура 60-70 °С.

Для более полного извлечения нефтепродуктов из нефтяных шламов, необходимо их многоступенчатая переработка растворителем.

Переработка нефтяных шламов путем извлечения из них нефтепродуктов позволит получить дополнительную экономическую прибыль и решить экологические проблемы.

### Литература

1. А.А. Соловьянов, Переработка нефтешламов с использованием химических и биологических методов. Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. № 5. – С. 30–39 (2012).
2. О.А.Жаров. Современные методы переработки нефтешламов. Экология производства. – 2004 - №5.
3. Г.Г. Ягафарова, С.В.Леонтьева, А.Х.Сафаров, И.Р. Ягафаров. Современные методы переработки нефтешламов. - М., Химия, 2010г.
4. Патент России RU №2149145. (2000).
5. Патент России RU №2276658. (2006).
6. Ягафарова Г.Г. Инженерная экология в нефтегазовом комплексе. – Уфа. Издательство УГНТУ. – 2007.
7. Лопош В.Е. Переработка отходов природопользования. – Екатеринбург. Издательство Ур.ГУПС. - 2002.

8. М.Н.Р. Gazineu, A. A.Araujo, Y.B. Brandao, C.A.Hazin, J.M. Godoy. Radioactivity concentration in liquid and solid phases of scale and sludge generated in the petroleum industry, Journal of Environmental Radioactivity. 2005. №81(1). –P. 47-54.
9. A.Y. El Naggat, E.A. Saad, A.T. H.O.Kandil. Elmoher Petroleum cuts as solvent extractor for oil recovery from petroleum sludge. Journal of Petroleum Technology and Alternative Fuels–2010. – №1.–P. 10-19 (2010).
10. E.A.Taiwo, J.A.Otolorin. Oil Recovery from Petroleum Sludge by Solvent Extraction. Petroleum Science and Technology-№27. –P. 836- 844 (2009).
11. Pat. 0042661 US, Oil tank sludge removal method / Meyer D.S., Brons G.B., Perry R., Wildemeersch S.L.A., Kennedy R.J. – 0042661/2006; publ.(2006).
12. ГОСТ 10577-78. Нефтепродукты. Метод определения содержания механических примесей.
13. ГОСТ 11858-66. Нефть. Метод определения асфальто-смолистых веществ.
14. ГОСТ 22245-90. Битумы нефтяные дорожные вязкие.
15. ГОСТ 2477-65. Нефть и нефтепродукты. Метод определения содержания воды.

### References

1. A.A. Solovyanov, Oil sludge processing using chemical and biological methods. Environmental protection in oil and gas complex. № 5. - p. 30-39 (2012).
2. O.A. Zharov, Modern methods of oil sludge processing. Ecology of production. - 2004 - №5.
3. G.G.Yagafarova, S.V.Leontieva, A.H.Safarov, I.R.Yagafarov Modern methods of oil sludge processing. - M., Chemistry, 2010.
4. Russian patent RU № 2149145. (2000).
5. Russian patent RU №2276658. (2006).
6. Yagafarova G.G. Engineering ecology in oil and gas complex. - Ufa. UGNTU Publishing House. - 2007.
7. Loposh V.E. Recycling of wastes of natural resources. - Ekaterinburg. Publishing house Ur.GUPS. - 2002.
8. М.Н.Р. Gazineu, A. A. Araujo, Y.B. Brandao, C.A. Hazin, J.M. Godoy. Brandao, C.A.Hazin, J.M.Godoy. Radioactivity concentration in liquid and solid phases of scale and sludge generated in the petroleum industry, Journal of Environmental Radioactivity. 2005. №81(1). -P. 47-54.
9. A.Y. El Naggat, E.A. Saad, A.T. H.O.Kandil. Elmoher Petroleum cuts as solvent extractor for oil recovery from petroleum sludge. Journal of Petroleum Technology and Alternative Fuels-2010. - №1.-P. 10-19 (2010).
10. E.A.Taiwo, J.A.Otolorin. Oil Recovery from Petroleum Sludge by Solvent Extraction. Petroleum Science and Technology-#27. - P. 836- 844 (2009).
11. Pat. 0042661 US, Oil tank sludge removal method / Meyer D.S., Brons G.B., Perry R., Wildemeersch S.L.A., Kennedy R.J.. - 0042661/2006; publ.(2006).
12. GOST 10577-78. Petroleum products. Method for determining the content of mechanical impurities.
13. GOST 11858-66. Petroleum. Method for determination of asphalt and resinous substances.
14. GOST 22245-90. Viscous petroleum road bitumen.
15. GOST 2477-65. Crude oil and petroleum products. Method for determination of water content.

© М. А. Кеймиров - д-р хим. наук, заведующий лаб., Институт химии Академии наук Туркменистана (ИХ АНТ), Ашхабад, Туркменистан, muradkeymirov@gmail.com; В. А. Гараханов - мл.н.с., ИХ АНТ, wepagarahan1991@gmail.com; А. Т. Хангельдиев – ст.н.с ИХ АНТ, azizhangeldi59@gmail.com.

© М. А. Keymirov – Doctor of Sciences (Chemical Sci.), Head of the Lab., Institute of Chemistry of Academy of Sciences of Turkmenistan (IC AST), Ashkhabad, Turkmenistan, muradkeymirov@gmail.com; V. A. Garahanov – Junior Researcher, IC AST, wepagarahan1991@gmail.com; A. T. Hangeldiyev – Senior Researcher, IC AST, azizhangeldi59@gmail.com.