

Введение Нефтесодержащие отходы производства в системе топливно-энергетического комплекса образуются на всех этапах добычи, транспортировки, переработки и потребления углеводородного сырья. В основном они включают топливные, маслосодержащие отходы, нефтешламы и осадки, отходы нефтеперерабатывающих и нефтехимических производств [1]. В частности, нефтесодержащие отходы (НСО) образуются при зачистке и промывке резервуаров, железнодорожных и автомобильных цистерн, танков судов и других устройств, предназначенных для перевозки и хранения нефтепродуктов. Промывочные воды вместе с НСО сбрасываются в специальные пруды-отстойники, где за счёт разности плотностей происходит отделение воды от нефтепродуктов. С помощью отстойников из НСО удаётся удалить только часть воды. Массовая доля воды в НСО после отстойников колеблется от 20 до 50% [2]. Смесь нефтесодержащих отходов представляет собой высокоустойчивую водонефтяную эмульсию, которая не подвергается традиционным методам обезвоживания (физические, физико-химические, химические, биологические методы) из-за сравнительно близких значений плотностей водной и углеводородной фаз и высокой концентрации стабилизаторов эмульсии [3,4]. Экспериментальная часть В процессе обезвоживания жидких нефтесодержащих отходов был использован термомеханический метод [5], при котором на кипящую эмульсию накладывалось механическое воздействие и наблюдается стабильное испарение водной фазы без перебросов эмульсии. Для проведения исследований на лабораторной установке были отобраны образцы эмульсий НСО Промывочно-пропарочной станции Зелецино (ППС Зелецино) Нижегородского филиала ОАО «Первая грузовая компания» (ПГК). Обводненность исходного сырья, определенная по методу Дина-Старка, составила 33%. Цикл обезвоживания эмульсии НСО состоял из несколько стадий: 1 - загрузка водонефтяной эмульсии в аппарат; 2 - отпаривание водной и легкой углеводородной фаз; 3 - разделение водного и углеводородного дистиллята; 3 - выгрузка обезвоженного продукта из аппарата. Основной аппарат был заполнен на 50% от своего максимального объема. Интенсивность перемешивания поддерживалась на уровне 100-150 об/мин. Нагрев водо-нефтяной эмульсии осуществлялся термопарой. Выкипание водной фазы происходило в интервале 100-110°C при атмосферном давлении. Процесс испарения приостановили при достижении 120°C на датчике температуры. На аналогичном сырье были проведены исследования по термохимическому обезвоживанию эмульсии. В качестве реагента использовали водорастворимый деэмульгатор Рекод-118 А-2, расход последнего составил 1000 г/т. Температура процесса поддерживалась на уровне 60°C. После гравитационного отстаивания (в течение суток) сырье загрузили в делительную воронку, слили нижний водный слой. Была определена остаточная обводненность образцов методом Дина-Старка. Материальный баланс

термомеханического и термохимического обезвоживания НСО представлен в таблице 1. Обсуждение результатов Необходимо отметить полное обезвоживание эмульсии НСО термомеханическим методом. В исследуемом образце были обнаружены лишь следовые количества воды (таблица 1). Обезвоженную термомеханическим методом эмульсию НСО можно использовать в качестве компонента котельного топлива, поскольку она характеризуется близкими значениями основных физико-химических характеристик. Требования к качеству газотурбинных и котельных топлив представлены в таблице 2 [6].

Сравнивая показатели к котельным топливам и характеристики обезвоженного НСО представленные в таблице 2, можно отметить, что обезвоженный продукт отвечает требованиям на котельные топлива марки М-40 и М-100, а при добавлении легкой углеводородной фракции, испарившейся вместе с водой, в кубовый остаток НСО можно применять и в качестве флотского мазута марки Ф-12.

Таблица 1 - Материальный баланс Термомеханическое обезвоживание
Приход г % мас. Расход г % мас. 1. Эмульсия НСО, 2009,8 100,0 1. Дистиллят, в т.ч. 680,35 33,85 в т.ч. Углеводородный дистиллят 27,6 1,37 Органическая фаза 1346,57 67 Водный дистиллят 652,75 32,48 Вода 663,23 33 2. Кубовый остаток, в.т.ч. 1280,1 63,69 Органическая фаза 1280,1 63,69 Вода следы 0 3. Потери 49,35 2,46 Итого 2009,8 100,00 Итого 2009,8 100,00 Термохимическое обезвоживание

Приход грамм % мас. Расход грамм % мас. 1.Эмуль-сия НСО, в т.ч. 2009,8 100,00 1. Обезвоженный продукт, в т.ч. 1646,91 81,94 Органическая фаза 1346,57 67 Органическая фаза 1334 66,37 Вода 663,23 33 Вода 312,91 15,57 2. ПАВ 2 0,1 2. Вода 340,32 16,94 3. Потери 24,57 1,22 Итого 2011,8 100,1 Итого 2011,8 100,1

Таблица 2 - Сопоставление требований к качеству газотурбинных и котельных топлив с характеристикам обезвоженного НСО Наименование показателя Значение для марки, ГОСТ 10585-99 Обезвоженное СНО Метод испытания Ф12 М40 М100 Кинематическая вязкость, мм²/с (сСт): ГОСТ 33-82 при 50 °С, не более: 89 - - 90,7 при 80 °С, не более: - 59 118 20,96 при 100 °С, не более: - - 50 10 Массовая доля воды, %, не более 0,3 1 1 следы ГОСТ 2477-65. Массовая доля серы, %, не более, - 2,0 2,0 1,88 ГОСТ 1437-75 Температура застывания, °С, не выше -8 10 25 -9 ГОСТ 20287-91 Температура вспышки в открытом тигле, °С, не ниже: - 90 110 175 ГОСТ 26378.4-84 Массовая доля механических примесей, %, не более: 0,12 0,5 1 0,4 ГОСТ 6370-83 Плотность при 20 °С, кг/м³, не более 960 - - 951 ГОСТ 3900-85 Для сравнения эффективности обезвоживания высокоустойчивых эмульсий, учитывая их высокую обводненность и устойчивость капель воды к осаждению, была целенаправленно выбрана оптимальная дозировка деэмульгатора для проведения эксперимента по термохимическому обезвоживанию. После проведения процесса наблюдался незначительный сброс воды в исследуемом образце. Остаточное содержание воды пробе, полученной после термохимического обезвоживания, составляло 19 %. Следовательно, обезвоживание термохимическим методом не может

обеспечить требования к котельным топливам (таблица 2) несмотря на значительно завышенную дозировку деэмульгатора (1000 г/т, по сравнению с применяемым на нефтяных промыслах 150 г/т для разрушения высокоустойчивых эмульсий), длительное время отстоя (24 часа) и высокую температуру проведения процесса (60 °С). Заключение В ходе данной работы была проведена экспериментальная проверка эффективности термомеханического и термохимического метода на примере эмульсии НСО ППС Зелецино ОАО «ПГК». Была показана низкая эффективность термохимического метода, традиционно и повсеместно применяемого на нефтепромыслах, для обезвоживания высокоустойчивых водо-углеводородных эмульсий. В качестве альтернативного метода утилизации подобных систем был использован термомеханический способ, в результате применения которого были достигнуты следовые количества воды в обезвоженном продукте