

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

УДК 66.065.2

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ НЕФТЯНОГО ШЛАМА

Алиев Г.С.

*Институт Катализа и Неорганической Химии имени акад.М.Нагиева
Национальной Академии Наук Азербайджана*

Алиев Э.Ф.

*Институт Катализа и Неорганической Химии имени акад.М.Нагиева
Национальной Академии Наук Азербайджана*

Ахмедова И.В.

*Институт Катализа и Неорганической Химии имени акад.М.Нагиева
Национальной Академии Наук Азербайджана*

Гулиева Г.А.

*Институт Катализа и Неорганической Химии имени акад.М.Нагиева
Национальной Академии Наук Азербайджана*

Ибрагимова Л.А.

*Институт Катализа и Неорганической Химии имени акад.М.Нагиева
Национальной Академии Наук Азербайджана*

PHYSICO-CHEMICAL METHODS FOR INVESTIGATION OF OIL SLUDGE

G.S.Aliyev,

*Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry named after academician
M.Nagiyev of Azerbaijan National Academy of Sciences*

E.F.Aliyev,

*Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry named after academician
M.Nagiyev of Azerbaijan National Academy of Sciences*

I.V.Ahmedova,

*Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry named after academician
M.Nagiyev of Azerbaijan National Academy of Sciences*

G.A.Guliyeva,

*Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry named after academician
M.Nagiyev of Azerbaijan National Academy of Sciences*

L.A.Ibragimova

*Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry named after academician
M.Nagiyev of Azerbaijan National Academy of Sciences*

DOI: 10.31618/ESU.2413-9335.2022.4.97.1648

АННОТАЦИЯ

Данная статья посвящена актуальной во всем мире проблеме образование и накопление нефтяных шламов. Приведены результаты исследований и анализа существующих литературных материалов классификации видов нефтяных шламов, причины и источники образования нефтяных шламов, пути их переработки и утилизации с резервуаров. Описаны физико-химические методы исследования нефтяных шламов позволяющих определить качество нефтяного шлама.

ANNOTATION

This article is devoted to the problem of the formation and accumulation of oil sludge that is relevant throughout the world. The results of research and analysis of existing literature materials on the classification of oil sludge types, the causes and sources of oil sludge formation, ways of their processing and disposal from tanks are presented. Physical and chemical methods for studying oil sludge are described, which make it possible to determine the quality of oil sludge.

Ключевые слова. Нефтяные шламы, механические примеси, эмульсия типа вода-нефть, агрегативные физико-химические системы, физико-химические характеристики шламов.

Keywords. Oil sludge, mechanical impurities, water-oil emulsion, aggregative physical and chemical systems, physical and chemical characteristics of sludge.

Введение

При добыче, транспортировке и переработке нефти происходит образование и накопление нефтяных шламов. В самом общем виде все нефтяные шламы могут быть разделены на три

основные группы в соответствии с условиями их образования: грунтовые, придонные и резервуарного типа. Первые образуются в результате проливов нефтепродуктов на почву в процессе производственных операций, либо при

аварийных ситуациях. Придонные шламы образуются за счет оседания нефтяных разливов на дно водоемов, а нефтяные шламы резервуарного типа - при хранении и перевозке нефтепродуктов в емкостях разной конструкции.

В целом, нефтяные шламы представляют собой многокомпонентные устойчивые агрегативные физико-химические системы, состоящие в основном, из нефтепродуктов, воды, песка, глины и т.д. Главной причиной образования нефтяных шламов является физико-химическое взаимодействие нефтепродуктов в резервуаре с влагой, кислородом и механическими примесями. В результате таких процессов образуется смолоподобные соединения, а также водно-масляные эмульсии и минеральные дисперсии. Поскольку любой шлам образуется в результате взаимодействия с конкретной по своим условиям окружающей средой и в течение определенного промежутка времени, одинаковых по составу и физико-химическим характеристикам шламов в природе не бывает [1].

Производственная деятельность нефтеперерабатывающих и нефтегазодобывающих предприятий неизбежно оказывает техногенное воздействие на объекты природной среды, поэтому вопросы охраны окружающей среды и рационального использования природных ресурсов имеют важное значение. Одним из наиболее опасных загрязнителей практически всех компонентов природной среды, поверхностных и подземных вод, почвенно-растительного покрова, атмосферного воздуха являются нефтешламы.

Основная часть

В настоящее время перестройка структуры производства нефтеперерабатывающих завод (НПЗ) направлена в сторону развития безотходных природоохранных технологий, которые минимизируют количество нефтеотходов, или они повторно и с выгодой используются. Поэтому известные на сегодняшний день практические разработки по технологии утилизации нефтяных шламов, в основном направлены на выделение и утилизацию нефти и нефтепродуктов. Оставшаяся после этого сточная вода и твердая или полужидкая масса, насыщенная химическими реагентами и углеводородами, практически не утилизируются, хотя по токсичности являются более опасными для окружающей среды.

Нефтяные шламы - это устойчивые многокомпонентные агрегативные физико-химические системы, состоящие из нефтепродуктов, минеральных примесей и воды. Причина возникновения нефтяных шламов, это физико-химическое взаимодействие нефти или нефтепродуктов с кислородом, влагой и механическими примесями, в отдельно взятой среде.

В процессе производственной деятельности при добыче, переработки нефти, транспортировке образуются нефтяные шламы. В результате взаимодействия с условиями окружающей среды образуется любой шлам и в течение какого-либо

промежутка времени одинаковых по физико-химическим характеристикам и составам в природе шламов не бывает.

При многообразии нефтяных отходов (в обобщенном виде) нефтяные шламы могут быть подразделены на три группы согласно условиям их образования:

- Природные. Природными нефтяными шламами называют вещество, которое появляется впоследствии оседания нефти на дно, каких либо водоемов и смешиванием ее с мулом и водой.

- Грунтовые. Грунтовые нефтяные шламы появляются впоследствии пролива нефти на землю.

- Резервуарные. Во время хранения нефть вступает в химическую реакцию с поверхностью резервуара, тем самым создавая нефтяной шлам, который называют резервуарным [2].

Нефтяные шламы, которые образуются в процессе добычи нефти, являются отдельной группой. Выходящая на поверхность земли из нефтяного пласта нефть содержит воду, взвешенные частицы горных пород, растворенные в ней газы и соли. Однако добываемая нефть, в большинстве случаев, проходит промышленную подготовку, зачастую она предназначена для экспорта или для транспортировки на нефтеперерабатывающие заводы, находящиеся в отдаленных от места добычи районах. Все эти примеси вызывают серьезные затруднения при перевозке и переработке нефтяного сырья, коррозию оборудования. Перед транспортированием сырая нефть проходит этап подготовки: из нее удаляется большое количество механических примесей, вода, выпавшие твердые углеводы и соли. Впоследствии вода снова закачивается в нефтяной пласт для поддержания давления, а механические примеси с нефтью превращаются в нефтяной шлам [3].

В результате физико-химического взаимодействия нефтяных продуктов в объеме нефтеприемного устройства с влагой, механическими примесями, кислородом воздуха и с материалом резервуарных стенок происходит образование так называемых резервуарных нефтешламов. В результате данных процессов происходит окисление нефтепродуктов и приводит к образованию смолоподобных соединений и коррозии стенок резервуара [4].

Переработка нефтяных шламов на данный момент является необходимым процессом, так как в ходе переработки нефтяного шлама удается восстановить некую часть утраченного нефтепродукта.

Механические примеси содержатся в сырой нефти в виде песка, глинистых минералов и различных солей, которые находятся во взвешенном состоянии. При исследованиях нефти большое содержание механических примесей может в значительной степени повлиять на правильность определения таких показателей, как плотность, молекулярная масса, коксуемость, содержание серы, азота, смолисто-асфальтеновых веществ и микроэлементов. Поэтому нефть перед

поступлением на анализ необходимо освободить от них отстаиванием или фильтрованием [5].

В процессе переработки нефти в нефтепродукты могут попасть продукты коррозии аппаратов и трубопроводов, катализаторная пыль, мельчайшие частицы отбеливающей глины, минеральные соли. Загрязнение нефти и нефтепродуктов может происходить также при хранении и транспортировке.

Из механических примесей наиболее опасными являются песок и другие твердые частицы, истирающие металлические поверхности.

Методы определения общего содержания механических примесей основаны на способности всех органических компонентов нефти, растворяться в органических растворителях. Нерастворившийся остаток, задерживаемый фильтром при фильтровании раствора нефти или нефтепродукта, характеризует содержание в них механических примесей [6].

В результате исследований соотношение нефтепродуктов в нефтяных шламах резервуарного типа, механических примесей (частицы глины, ржавчины, песка и т.д.) и воды происходит колебание в пределах 5-90% составляют углеводороды, 1-52% - вода, 0,8-65% твердые примеси. Изменение составов нефтяных шламов, как и шкала изменения их физико-химических характеристик обширны. Плотность нефтяных шламов в пределах 830-1700 кг/м³, а температура застывания от -3⁰С до +80⁰С. Образование эмульсий типа вода-нефть происходит при попадании воды в нефтяные продукты, из-за стабилизации содержания в нефтепродуктах природных стабилизаторов: асфальтенов, парафинов и смол.

Верхний слой нефтяного шлама - это обводненный нефтяной продукт, содержащий до 5% тонкодисперсных примесей, и принадлежит к категории эмульсий «вода в масле». Данный слой содержит 70-80% масел, 7-20% смол, 6-25% асфальтенов, 1-4% парафинов, содержание воды не более 5-8%. Органическая часть недавно образованного верхнего слоя нефтяного шлама по свойствам и составу сходна с хранящимися в резервуарах исходными нефтепродуктами. Данная ситуация типична в расходных резервуарах АЗС.

Небольшой по объему слой, так называемый средний, представляет эмульсию типа «масла в воде». Он содержит 1,5-15% механических примесей и 70-80% воды.

Последующий слой образован отстоявшейся минерализованной водой, плотность которой 1,01-1,19 г/см³.

Придонный слой является твердой фазой, которая включает в себя органических веществ до 45%, твердые механические примеси 52-88%, окислы железа, а также содержит до 25% воды [7].

Одним из распространенных видов отходов нефтеперерабатывающей промышленности, к которым приводят твердые примеси, присутствующие в перерабатываемых и вспомогательных материалах, являются нефтяные

шламы. Ежегодно в России образуется более 3 миллионов тонн нефтешламов, из них более 1 миллиона тонн нефтешламов и нефтезагрязненных грунтов – в нефтедобывающих компаниях; 0,7 миллионов тонн – на нефтеперерабатывающих предприятиях; 0,8 миллионов тонн – нефтяных терминалах, при транспортировании нефтепродуктов [8-12]. На одну тонну перерабатываемой нефти приходится 7 кг нефтешламов, что приводит к большому скоплению последних в земляных амбарах нефтеперерабатывающих предприятий. Шламы представляют собой тяжелые нефтяные остатки, содержащие в среднем 10-56 % нефтепродуктов, 30-85 % воды, 1,3-46 % твердых примесей. При хранении в амбарах такие отходы расслаиваются с образованием верхнего слоя, состоящего из водной эмульсии нефтепродуктов, среднего слоя, включающего загрязненную нефтепродуктами воду, и нижнего слоя, большая часть которого приходится на влажную твердую фазу, питанную нефтепродуктами.

Нефтяные шламы резервуарного происхождения по составу и свойствам принадлежат разным типам, поэтому, в процессе переработки шламов и зачистки применяются различные технологические приемы. Это зависит от физико-механических характеристик нефтяных шламов. Основная часть их состоит из вязких жидкостей с высоким процентом содержания органики и воды и небольшой процент механических примесей. С помощью разнообразных насосов данные шламы легко эвакуируются из отстойников и резервуаров в сборные емкости. По стенкам емкостей образуются, как правило, гелеобразные системы. В случаях, когда внутренние резервуарные покрытия не обладают коррозионностойкой и топливной защитой, в них очень легко образуются нефтяные шламы.

Наибольшей проблемой, связанной с очисткой сточных вод нефтеперерабатывающих предприятий, является проблема утилизации тяжелых нефтяных шламов, оседающих на дне иловых площадок и шламо-накопителей, а также образующегося после центрифугирования, легких фракций. В связи с этим был разработан способ обработки и утилизации нефтяных шламов, согласно которому исходный продукт в зависимости от своего состава подвергается следующим видам обработки: центрифугирование, экстракция, выделение тяжелых металлов электролитическим методом, компостирование или изготовление гидроизоляционных материалов, утилизация на полигонах твердых бытовых отходов [13-15].

Механические примеси содержатся в сырой нефти в виде песка, глинистых минералов и различных солей, которые находятся во взвешенном состоянии. При исследованиях нефтей большое содержание механических примесей может в значительной степени повлиять на правильность определения таких показателей, как

плотность, молекулярная масса, коксусность, содержание серы, азота, смолисто-асфальтовых веществ и микроэлементов. Поэтому нефть перед поступлением на анализ необходимо освободить от них отстаиванием или фильтрованием [16-20].

Заключение

В результате проведенных исследований и анализа существующих литературных материалов были описаны виды нефтяных шламов, причины и источники образования нефтяных шламов, пути их переработки и утилизации с резервуаров. Приведены физико-химические методы исследования нефтяных шламов позволяющих определить качество нефтяного шлама. Использование этих данных в нефтеперерабатывающей промышленности позволит определить качество нефтяного шлама и определить пути существенного улучшения экологической обстановки на нефтеперерабатывающих и нефтегазодобывающих предприятиях.

Список литературы

1. Карпунин И.А. Переработка и утилизация нефтешламов резервуарного типа / И.А. Карпунин // «Нефтегазовое дело». Уфа 2009.- №8. С. 32-40.
2. Проскуряков, В.А. Химия нефти и газа / В.А. Проскуряков, А.Е. Дабкин. - Л.: Химия, 1981. - 345 с.
3. Курочкин А.К. Переработка нефти и газа / А.К. Курочкин // «Сфера Нефтегаз». Санкт-Петербург. 2010.- №4.- С. 72-75.
4. Соколов, Р.С. Практические работы по химической технологии / Р.С. Соколов. - М.: Гуманитар. Изд. Центр ВЛАДОС, 2004. - 271 с.
5. Тимошин А.Ф., Николаев А.П., Нитяговский А.М., Ложкина Д.А. Анализ способов утилизации нефтесодержащих отходов и разработка нового комплексного способа утилизации нефтешламов резервуарного типа. Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2016. – № 6 (часть 2) – С. 209-213
6. Камнева А.И., Теоретические основы химической технология горючих ископаемых./ А.И. Камнева. -М.: Химия, 1990. - 288с.
7. Рябов, В.Д. Химия нефти и газа / В.Д. Рябов. - М.: РГУ НиГ им. И.М. Губкина, 2004. - 288 с.
8. Иванова, Ю.В. Химия нефти / Ю.В. Иванова, Р.И. Кузьмина, И.В. Кожемякин. - Саратов: Изд. Саратовского университета, 2006. - 56 с.
9. Сафиева Р.З. Физикохимия нефти./ Р.З. Сафиева. - М.: РГУ НиГ им. И.М.Губкина, 2001.- 449 с.
10. Платэ, Н.А. Основы химии и технологии мономеров / Н.А. Платэ, Е.В. Сливинский. - М.: Наука, МАИК «Наука интерпериодика», 2002. - 696 с.
11. Сафиева Р.З. Физикохимия нефти./ Р.З. Сафиева. - М.: РГУ НиГ им. И.М.Губкина, 2001.- 449с
12. Камнева А.И., Теоретические основы химической технология горючих ископаемых./ А.И. Камнева. -М.: Химия, 1990. - 288с.
13. Надиров Н.К. Высоковязкие нефти и природные битумы./ Н.К. Надиров.- Алматы.: Гылым. 2001., т. 1- 360с.; т.2- 344с.; т.3- 415с.; т.4-369с.
14. Ковалева Л.А., Миннигалимов Р.З, Зиннатуллин Р.Р. Электромагнитные технологии в нефтедобыче и нефтяной экологии //Недропользование -- XXI век, 2009. № 6. С. 56-59.
15. Котенев Ю.А., Андреев В.Е., Давыдов В.П., Юсупов О.М., Сиднев А.В. Экологические аспекты функционирования нефтегазовых техноприродных систем: Учебное пособие.- Уфа: Изд-во УГНТУ, 1998
16. Миннигалимов Р.З., Нафикова Р.А. Методика расчета характеристик процесса разделения нефтяных шламов в поле центробежных сил. // В сб. научн.тр. Технологии нефтегазового дела. Уфа: Изд-во УГНТУ. -- 2007. - - С. 161-166.
17. Валеев М.Д., Бриль Д.М., Миннигалимов Р.З. Выбор технологии переработки нефтешламов на предприятиях АНК "Башнефть" //Сб.научн. трудов БашНИПИнефть, Вып.92, 1997. -С.21-28.
18. Булатов В.И. Нефть и экология: научные приоритеты в изучении нефтегазового комплекса. Новосибирск, 2004. -156с.
19. Миннигалимов Р.З., Нафикова Р.А. Современные пути решения проблем переработки шламов в нефтедобыче и в переработке. //В сб. научн.тр. Технологии нефтегазового дела. Уфа: Изд-во УГНТУ. 2007. - С. 166-171.
20. Тимошин А.Ф., Николаев А.П., Нитяговский А.М., Ложкина Д.А. Анализ способов утилизации нефтесодержащих отходов и разработка нового комплексного способа утилизации нефтешламов резервуарного типа. Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2016. – № 6 (часть 2) – С. 209-213

Благодарность

Работа выполнена при поддержке Научного фонда «SOCAR» в рамках грантового проекта 13LR - АМЕА (01.05.2022) в Институте Катализа и Неорганической химии им. акад. М.Ф.Нагиева.