

Калаев Р. Э., Янин И. М., Маркелова Н. Л., Калаева С. З.
Ярославский государственный технический университет

РЕШЕНИЕ ПРОБЛЕМЫ ОБЕЗВОЖИВАНИЯ ВЫСОКОВЯЗКИХ НЕФТЕСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ

Возрастающее количество добываемых и используемых нефтепродуктов приводит к усиливающемуся антропогенному воздействию на окружающую природную среду и как следствие накоплению высоковязких нефтесодержащих отходов (ВНО) на территории промышленных предприятий.

Переработка ВНО решает две важные задачи: во-первых, это защита окружающей среды от опасных загрязнений, а во-вторых, использование содержащегося в их составе вторичного сырья (углеводородов, редких металлов и других полезных компонентов).

Существующие в настоящее время технологии переработки нефтеотходов предусматривают получение на его основе товарной нефти, мазута, печного топлива, однако использование указанных технологий для суспензионных и битуминозных типов шламов, содержащих тяжелые фракции углеводородов (асфальтены и смолы) и большое количество минеральных компонентов неэкономично. Одной из главных проблем, которая препятствует переработке ВНО, является большое содержание воды в отходе, которая не отделяется отстаиванием и центрифугированием.

В таблицах 1 и 2 представлены результаты определения качественного и количественного состава ВНО различных предприятий [1].

Таблица 1 – Физико-химические показатели качества ВНО

Наименование показателя	Значение показателя		
	ВНО ОАО «Славнефть-ЯНОС», г. Ярославль	ВНО ОАО «Когалымнефтегаз», г. Когалым	ВНО «Яблоневский товарный парк», г. Нефтегорск
Доля минеральных компонентов, % мас.	13,2–14,1	16,2– 17,9	16,9– 9,0
Содержание воды, % мас.	38,0–39,0	39,6– 42,1	38,2–39,6
Массовая доля органических веществ, % мас.	50,8–49,9	40,1–44,3	35,4–49,9
Кислотное число, мг КОН/г продукта	0– 0,8	0–0,6	0–1,0
Плотность, кг/м ³	1221,2–1236,4	1170,7 – 1208,9	1264,3 – 1280,7
Класс опасности	III (умеренно опасные отходы)		

Таблица 2 – Результаты определения группового состава органической части ВНО методом жидкостной хроматографии

Наименование фракции	Процентное содержание, %
Парафино-нафтеновые масла	50,87 – 52,23
Моноциклические ароматические масла	3,59 - 4,51
Бициклические ароматические масла	34,62 – 36,88
Полициклические ароматические масла	1,91 – 2,10
Спиртбензольные смолы	4,38 - 5,92
Бензольные смолы	0 – 0,12
Асфальтены	0,44 - 2,21

Установлено, что отход содержит в себе до 40% по массе воды и до 50% мас. органических веществ. Достаточное количество органических соединений и, в частности, наличие большого количества ароматики и непредельных углеводородов позволяет предположить, что ВНО можно использовать как вспучивающий агент при производстве керамзитовых гранул и легких бетонов. Однако, согласно ТУ 0258-000-020694-2002 для использования ВНО в качестве выгорающей добавки для производства керамзита, остаточное содержание воды в отходе не должно быть выше 20 % [2]. Расчетным методом и методом биотестирования определен класс опасности ВНО. Установлено, что отход относится к III классу – умеренно опасные отходы.

Эффект вымораживания воды из эмульсионной среды (метод криодеэмульсации) - наименее распространённый и малоизученный способ разделения водонефтяных эмульсий [3]. Можно выделить три основные стадии процесса криодеэмульсации ВНО:

I - Разрушение бронирующих оболочек глобулы ВНО под действием отрицательных температур (термохимический метод) (рисунок 1);

II - Укрупнение капель воды вследствие нагрева ВНО (термохимический метод);

III - Разделение фаз (центрифугирование).

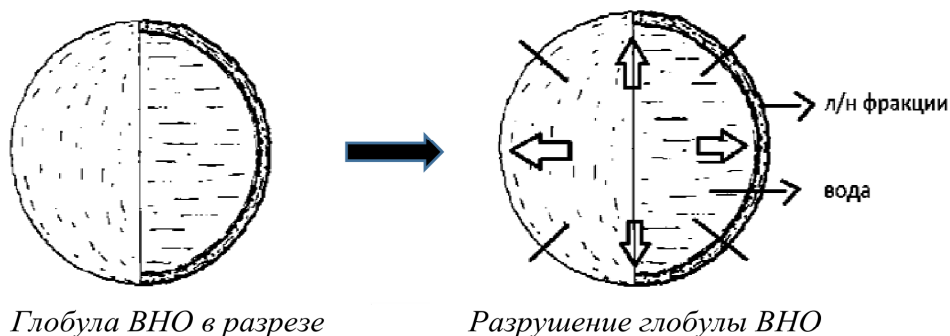


Рисунок 1 – Разрушение бронирующих оболочек глобулы ВНО

Нефтесодержащий отход замораживался при отрицательных температурах (от -1 до -15°C), затем нагревался до $20-40^{\circ}\text{C}$ и центрифугировался.

По результатам проведенных экспериментов было рассчитано уравнение регрессии зависимости остаточного содержания воды в ВНО после процесса криодеэмульсации [4]. Уравнение имеет вид:

$$y = 20,13 + 0,38 \cdot X_1 + 0,38 \cdot X_2$$

где X_1 – температура замораживания ВНО, (от -1 до -15°C), $^{\circ}\text{C}$; X_2 – массовая доля воды в ВНО ($38-42\%$), %;

По результатам проведенных исследований сделаны следующие выводы:

1. Скорость промерзания ВНО составила 42 см/сутки;
2. Установлено, что остаточное содержание воды в ВНО зависит от температуры в выбранном интервале и от массовой доли воды, причем влияние обоих факторов одинаково;
3. При использовании метода криодеэмульсации удалось обезвожить высоковязкий нефтесодержащий отход до остаточного содержания воды менее 20% , что позволяет использовать отход в производстве керамзитовых гранул;
4. Время замораживания отхода незначительно влияет на процесс криодеэмульсации. Установлено, что для эффективного ведения процесса вымораживания хватает 1 часа;
5. Установлено, что при обезвоживании методом криодеэмульсации из ВНО выделяется не только вода, но и легкие нефтяные фракции в количестве до 10% по массе.
6. Выделенный нефтепродукт можно использовать для получения различных видов топлива, тем самым увеличив глубину переработки нефти;
7. Для обезвоженного ВНО также был определен класс опасности – 4 (малоопасные отходы). Таким образом, за счет удаления части нефтепродуктов и воды методом криодеэмульсации удалось добиться не только меньшего остаточного содержания воды, но и понизить класс опасности отхода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Янин И.М. Предпосылки использования отходов нефтепереработки в производстве вяжущих материалов/ А.В. Ерохин, Н.Л. Маркелова, С.Д. Тимрот// Материалы Международной научно-технической конференции, посвященной дню Химика и 40-летию кафедры химико-технологических процессов филиала Уфимского государственного

нефтяного технического университета в г. Салавате НАУКА. ТЕХНОЛОГИЯ. ПРОИЗВОДСТВО - 2017 «ПРИКЛАДНАЯ НАУКА КАК ИНСТРУМЕНТ РАЗВИТИЯ НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ». – 2017 г. – С. 156–160.

2. Янин И.М. Проблемы обезвреживания нефтешламов / И.М. Янин, Н.Л. Маркелова // Булатовские чтения, Материалы I Международной научно-практической конференции Том 4: Проектирование, сооружение и эксплуатация систем трубопроводного транспорта. Химическая технология и экология в нефтяной и газовой промышленности. – 2017, стр. 252–254.

3. Ермеев А.М., Елпидинский А.А., Теоретические представления о процессе криодеэмульгирования / А. М. Ермеев, А. А. Елпидинский // Вестник технологического университета, 2014, т.17, в.20, с. 293–295.

4. Янин И.М. Математическое моделирование процесса обезвреживания нефтешлама методом криодеэмульсации / И.М. Янин, Н.Л. Маркелова, С.З. Калаева, Е.Г. Степанов // Вестник РГАТУ им. П.А. Соловьева. – №3(46) 2018, стр. 114–117.