

УДК 665.772

А. О. Шрубок, магистрант (БГТУ); Е. И. Грушова, профессор (БГТУ); А. И. Юсевич, доцент (БГТУ); М. А. Тимошкина, аспирант (БГТУ); Е. В. Труханович, студент (БГТУ)

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НЕФТЕШЛАМОВ В СОСТАВЕ ТОПЛИВНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

В статье представлен анализ проблемы утилизации нефтешламов и перспективы их использования в составе топливных композиций. Показано, что стабильность получаемых печных и котельных топлив зависит от параметров частиц дисперсной фазы нефтяных дисперсных систем.

На основании термогравиметрического анализа установлен оптимальный режим процесса подготовки жидкого нефтешлама к дальнейшей его переработке. В качестве компонентов топливной композиции предложено использовать смесь твердого нефтяного отхода и шламовой нефти после термообработки. Для определения устойчивости топливной композиции был использован метод спектрофотометрии. Полученные экспериментальные данные показали, что оптимальное соотношение твердый нефтешлам : жидкий отход составляет 0,2 : 0,4.

The article presents the analysis of problem the oil-slime utilization and future trends of its use in the composition of fuel mixtures. It has been shown that stability of the furnace fuel and fuel oil obtained depends on the parameters of petroleum dispersed system dispersed phase particles.

On the basis of thermogravimetric analysis the optimal conditions of process of pretreating liquid oil-slime to subsequent processing have been ascertained. It was proposed to use the mixture of solid and liquid oil-slime as compounds of fuel mixture. Spectrophotometric analysis was used for the determination of stability of fuel composition. Obtained experimental data have shown that the optimal ratio of solid oil-slime to liquid oil-slime is 0,2 : 0,4.

Введение. В процессе добычи, перекачки, хранения нефти и нефтепродуктов, эксплуатации очистных сооружений, систем водоснабжения и канализации образуется значительное количество нефтешлама. Такое образование одного из крупнотоннажных отходов нефтеперерабатывающей промышленности может привести к загрязнению окружающей среды, нерациональному использованию природных ресурсов, что, в свою очередь, может нанести значительный ущерб не только состоянию почв, водных ресурсов и атмосферы, но и экономике государства. Поэтому актуальной задачей для нефтяной промышленности является сокращение негативного воздействия отходов производства на окружающую среду и увеличение глубины переработки нефти за счет обезвреживания и переработки нефтешламов.

Нефтяные шламы по составу чрезвычайно разнообразны и представляют собой сложные системы, состоящие из нефтепродуктов, воды и механических примесей, соотношение которых колеблется в очень широких пределах [1, 2].

Накопление нефтяных шламов осуществляется на специально отведенных для этого площадках или шламонакопителях. Шламонакопители занимают большие площади и являются одним из источников загрязнения окружающей среды. Согласно [3, 4], объем выбросов углеводородов с 1 м² площади шламонакопителя в атмосферу может достигать 50 кг в год.

Состав нефтяного шлама, хранящегося в шламонакопителях в течение некоторого времени, отличается от состава свежего шлама,

образующегося в резервуарах для хранения нефтепродуктов и трубопроводах. Кроме того, при длительном хранении нефтяных отходов может образовываться стойкая водонефтяная эмульсия сложного состава. Устойчивость водонефтяной эмульсии обусловлена наличием поверхностно-активных веществ, которые либо поступают вместе с отходом в хранилище, либо образуются в результате протекания физико-химических процессов при хранении шлама. С другой стороны, состав и физико-химические свойства отходов нефтепереработки определяют загрязняющие свойства шламов, направления их утилизации и нейтрализации вредного воздействия. Выбор способа переработки зависит от качества шлама и состава содержащихся в нем нефтепродуктов и механических примесей. Условно нефтяные отходы можно разделить по способу их образования на грунтовые, придонные и резервуарного типа, а по фазовому состоянию на жидкие и твердые нефтешламы [5]. Жидкий нефтяной отход подвергают химической или механической обработке с целью получения товарной нефти, которую направляют на переработку или смешение с нефтяными фракциями для получения конечных нефтепродуктов. К методам переработки твердых шламов и остатков, образующихся после выделения товарной нефти из жидких нефтяных отходов, относятся следующие [3, 5]:

1. Термические методы. К этому методу относят сжигание нефтяных шламов и утилизацию выделяющегося тепла и газов.

2. Химические методы (разделение нефтешлама на составляющие с последующим использованием полученных фракций, основанное на использовании растворителей, деэмульгаторов и поверхностно-активных веществ).

3. Механические методы заключаются в фильтровании, отстаивании или сепарации нефтяных отходов.

4. При биологических методах утилизации нефтешламов используют микроорганизмы, для которых нефтепродукты являются питательным субстратом.

5. Использование нефтяных отходов в качестве сырья в дорожном строительстве, производстве керамзита, топливных композиций и т. п.

6. Комбинированные методы представляют собой сочетание механических, химических, биологических и термических методов переработки нефтешламов.

Несмотря на разнообразие существующих методов утилизации нефтешламов, проблема переработки и использования нефтяных отходов остается одной из наименее разработанных, как в технике подготовки шламов, так и технологии их утилизации.

Применение нефтешламов в качестве сырья является одним из рациональных способов его утилизации, т. к. достигается определенный экологический и экономический эффект. Поэтому одним из перспективных методов переработки нефтяных отходов является использование их в качестве компонентов топливных композиций. Однако при компаундировании шламов с другими компонентами топлива возникает необходимость обеспечения однородности получаемой системы, т. е. ее способности сохранять в течении определенного времени равномерное распределение частиц дисперсной фазы в объеме дисперсионной среды. Кроме устойчивости, к топливной композиции также предъявляют требования сохранения стабиль-

ности состава и жидкого состояния продукта при нормальных условиях.

Согласно литературным данным [6, 7], для нефтяных дисперсных систем с жидкой дисперсионной средой устойчивость системы против расслоения определяется параметрами частиц дисперсной фазы. Непосредственное определение размеров частиц дисперсной фазы нефтяной системы позволяет получить представление о механизме взаимодействия среды и фазы, и, следовательно, выявить оптимальные соотношения компонентов в получаемой топливной композиции.

При компаундировании компонентов, содержащих в своем составе высокомолекулярные соединения, вопросы регулирования межмолекулярных взаимодействий и фазовых переходов, устойчивости нефтяных дисперсных систем к расслоению становятся основными. При смешении различных компонентов и получении нефтепродуктов (котельные и печные топлива, битумы и др.) уже при обычных условиях происходит формирование сложных структурных единиц, размер которых существенно влияет на физико-химические свойства продукта [6, 8]. Таким образом, чем меньше частицы дисперсной фазы, тем устойчивее будет дисперсная система.

Поэтому целью данной работы являлась разработка устойчивых топливных композиций, компонентами которых являются отходы нефтеперерабатывающей промышленности.

Основная часть. В качестве объектов исследования были выбраны нефтесодержащий шлам и шламовая нефть, образующиеся в ПУ «Нефтебурсервис». Физико-химические свойства и состав отходов производства, выбранных в качестве объектов исследования, представлены в таблице.

В связи с тем, что шламовая нефть обладает повышенной тягучестью, непосредственная переработка ее и использование в качестве компонента топливной композиции затруднено.

Характеристика объектов исследования

Показатель	Объект исследования	
	Нефтесодержащий шлам, отобранный в ПУ «Нефтебурсервис»	Шламовая нефть, образующаяся в ПУ «Нефтебурсервис»
Содержание, мас. % *)		
– парафинов	3,34	6,1
– асфальтенов	6,06	6,91
– смол	7,84	11,84
– масел	48,63	60,25
– механических примесей	2,11	3,04
Содержание воды, % об.	18	19
Температура плавления парафина, °С	73	71

*) Усредненный показатель.

Поэтому важной задачей стало выявление способа подготовки шламовой нефти для дальнейшего использования ее в топливной композиции. Для этого был проведен термогравиметрический анализ шламовой нефти.

Термогравиметрию шламовой нефти осуществляли в интервале температур 25–600°C на приборе для термоанализа «Netzsch STA 449С» с одновременной регистрацией теплового потока. Линейная скорость нагрева составляла 5 °С/мин. Интегральная (ТГ) и дифференциальная (ДТГ) термогравиметрические кривые, а также данные дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), полученные для исследуемого нефтяного шлама, представлены на рис. 1. Согласно рис. 1, процесс разрушения соединений, по-видимому полимерного характера, содержащихся в нефтешламе и придающих отходу высокую тягучесть, начинается при температуре 180°C. При термообработке шламовой нефти при температуре 200°C нами было установлено, что нефтешлам теряет тягучесть и, следовательно, может быть подвергнут дальнейшей переработке как обычный жидкий нефтяной отход.

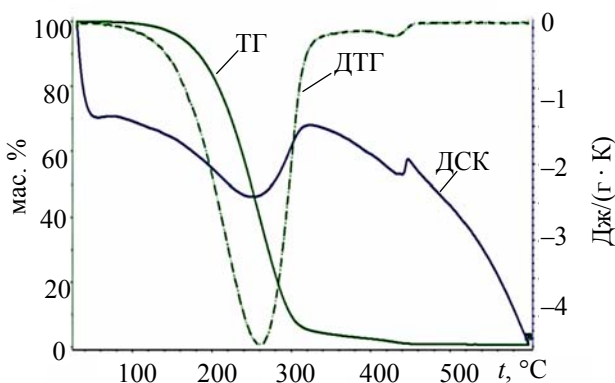


Рис. 1. Термограмма шламовой нефти:
t – температура

С целью минимизации материальных затрат на утилизацию нефтяных отходов нами предложено использовать в качестве топливной композиции смесь твердого нефтесодержащего шлама и шламовой нефти после термообработки. Для определения устойчивости получаемой топливной композиции к расслоению были проведены измерения эффективных радиусов получаемых нефтяных систем при различных соотношениях компонентов.

На основе анализа существующих методов исследования частиц [6, 9–11] нами был выбран метод спектрофотометрии. Это экспресс-метод определения среднего радиуса частиц нефтяных дисперсных систем, в основе которого лежит явление светорассеяния на оптических не-

однородностях среды, то есть на частицах дисперсной фазы нефтяных дисперсных систем.

Одним из основных преимуществ такого метода определения размеров частиц является то, что взаимодействие излучения с частицами не меняет структуры системы, т. е. дисперсная система остается прежней. Однако, использование данного метода для определения дисперсности нефтяных дисперсных систем, особенно остаточных нефтепродуктов, предполагает применение соответствующих растворителей из-за больших значений оптической плотности подобных систем.

Данный метод позволяет получить эффективное среднее значение радиуса монодисперсной системы, рассеивающий свет так же, как и исследуемая полидисперсная система [6, 12].

Измерение значения оптической плотности раствора испытуемого нефтепродукта в толуол-гексановой смеси проводили на спектрофотометре СФ-26 при длинах волн света λ (нм) 540 и 590. Измерение одного образца на одних и тех же длинах волн выполняли не менее трех раз с целью получения сходимых результатов. По полученным значениям оптической плотности рассчитывали волновой коэффициент n по уравнению, представленному ниже [12]:

$$n = \frac{\lg(D_1 / D_2)}{\lg(\lambda_2 / \lambda_1)},$$

где n – волновой коэффициент; D₁ и D₂ – оптическая плотность при длинах волн λ₁ и λ₂ соответственно.

Волновой коэффициент связан с эффективным средним радиусом частиц дисперсной фазы через характеристический параметр z, который является функцией волнового коэффициента z = f(n). Размеры частиц определяются по формуле:

$$r = \frac{z \cdot \lambda}{8 \cdot \pi \cdot n_D^{20}},$$

где z – характеристический фактор, являющийся функцией волнового коэффициента; λ – среднее значение длины волны, нм; n_D²⁰ – показатель преломления исследуемого раствора при 20°C.

Зависимость среднего эффективного радиуса нефтяной смеси от содержания компонентов представлена на рис. 2.

Согласно полученным экспериментальным данным (рис. 2), при массовой доли нефтесодержащего шлама, равной 0,2–0,4, наблюдается резкое снижение эффективного радиуса частиц дисперсной фазы нефтяной смеси.

Наблюдаемый эффект подтверждается литературными данными по утилизации твердых

нефтешламов [5, 13, 14]. Очевидно, снижение среднего эффективного радиуса обусловлено миграцией молекул соединений, входящих в состав сольватных оболочек структурных единиц нефтяного отхода, в дисперсионную среду. Уменьшение среднего эффективного радиуса приводит к увеличению стабильности получаемого нефтепродукта, и, следовательно, топливная композиция с наименьшим радиусом частиц дисперсной фазы будет обладать большей устойчивостью к расслоению.

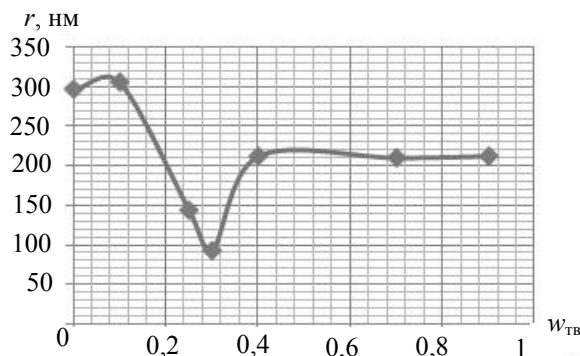


Рис. 2. Зависимость эффективного радиуса частиц дисперсной фазы r от массовой доли твердого нефтешлама ($w_{тв}$)

Заключение. Одним из способов увеличения глубины переработки нефти, сокращения загрязнения окружающей среды продуктами нефтяной промышленности и рационального использования природных ресурсов является вовлечение в переработку нефтяных отходов производства. Использование нефтешламов в качестве компонентов топливных композиций позволяет снизить затраты на производство котельных и печных топлив и уменьшить ущерб окружающей среде, который наносят нефтяные отходы при их захоронении и хранении на нефтебазах. Для оценки стабильности получаемых топливных композиций предложено использовать экспресс-метод измерения среднего эффективного радиуса частиц дисперсной фазы нефтяных дисперсных систем, основанный на явлении светорассеивания на оптических неоднородностях дисперсионной среды. Установлено, что смесь, содержащая 0,2–0,4 мас. доли твердого нефтешлама и 0,6–0,8 мас. доли жидкого продукта термической обработки шламовых нефтей, является стабильной и может использоваться в качестве котельного топлива.

Литература

1. Мухамедьянова, А. Х. Исследование возможности использования парафиновых отложений в качестве сырья парафино-восковой композиции / А. Х. Мухамедьянова, Р. Г. Ниг-

матуллин, Р. Г. Теляшев // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1994. – № 10. – С. 21–22.

2. Грушова, Е. И. Утилизация асфальто-смоло-парафиновых отложений: анализ состояния проблемы / Е. И. Грушова, М. В. Рафальская, А. И. Юсевич // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2009. – Вып. XVII. – С. 61–63.

3. Капустин, В. М. Технология переработки нефти: учеб. пособие: в 2 ч. Деструктивные процессы / В. М. Капустин, А. А. Гуреев. – М.: Колосс, 2008. – 334 с. – Ч. 2.

4. Валеев, Р. Ф. Охрана окружающей среды и учет отходов на предприятиях / Р. Ф. Валеев. – М.: ОКО-холдинг, 2004. – 114 с.

5. Хайрудинов, И. Р. Методы переработки нефтеотходов и нефтешламов / И. Р. Хайрудинов, А. З. Галиуллина, А. А. Тихонов; под ред. В. П. Кравкина. – М.: Химия, 1989. – 425 с.

6. Сюняев, З. И. Нефтяные дисперсные системы / З. И. Сюняев, Р. З. Сафиева, Р. З. Сюняев. – М.: Химия, 1990. – 226 с.

7. Глаголева, О. Ф. Регулирование активного состояния нефтяного сырья / О. Ф. Глаголева. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1986. – 59 с.

8. Агрегативная устойчивость тяжелого дистиллятного сырья в присутствии активирующих добавок / Р. Г. Абдульманов [и др.] // Химия и технология топлив и масел. – 1985. – № 1. – С. 28–29.

9. Гилязетдинов, Л. П. Определение параметров темных частиц дисперсной фазы в нефтяных системах / Л. П. Гилязетдинов, М. Аль-Джомма // Химия и технология топлив и масел. – 1994. – № 3. – С. 27–29.

10. Глаголева, О. Ф. Определение параметров частиц дисперсной фазы в нефтяных системах колориметрическим методом / О. Ф. Глаголева. – М.: ГАНГ, 1996. – 14 с.

11. Грушова, Е. И. Исследование свойств нефтяных дисперсных систем / Е. И. Грушова, А. О. Шрубок, А. И. Юсевич // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2009. – Вып. XVII. – С. 58–60.

12. Физико-химические свойства нефтяных дисперсных систем: учеб. пособие / Р. З. Сафиева [и др.]; под ред. В. Н. Кошелева. – М.: РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина. – 2001. – 60 с.

13. О природе образования и растворения асфальто-смоло-парафиновых отложений / С. И. Писарева [и др.] // Химия и технология топлив и масел. – 2005. – № 6. – С. 38–41.

14. Трифонов, А. А. Органоминеральные дорожно-строительные материалы с использованием нефтешламов: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 / А. А. Трифонов; Казан. гос. архит.-строит. ун-т. – Казань, 2005. – 19 с.

Поступила 26.03.2010