

УТИЛИЗАЦИЯ НЕФТЕШЛАМА



Крюкова Мария Александровна,
Омский Государственный
Технический Университет, г. Омск

E-mail: meri_sokolovskay@mail.ru

Аннотация. В работе представлены оптимальные способы утилизации нефтешлама. Рассмотрены многокомпонентные физико-химические системы (смеси), состоящие, главным образом, из нефтепродуктов, воды и минеральных добавок (песок, глина, окислы металлов и т.д.). Охарактеризованы различные нефтяные отходы.

Ключевые слова: нефтешлам, нефтепродукты, нефтяные отходы, эмульсии, асфальтены, деэмульгаторы, нефтяное топливо, зольность, теплотворная способность, образцы, сырья нефть.

По результатам многих исследований в нефтешламах резервуарного типа соотношение нефтепродуктов, воды и механических примесей (частицы песка, глины, ржавчины и т.д.) колеблется в очень широких пределах: углеводороды составляют 5-90%, вода 1-52%, твердые примеси 0,8-65%. Как следствие, столь значительного изменения состава нефтешламов диапазон изменения их физико-химических характеристик тоже очень широк. Плотность нефтешламов колеблется в пределах 830-1700 кг/м³, температура застывания от -3 0C до +80 0C. Температура вспышки лежит в диапазоне от 35 до 120 0C. При попадании воды в объем нефтепродуктов происходит образование устойчивых эмульсий типа вода-масло, стабилизация которых обусловливается содержащимися в нефтепродуктах природными стабилизаторами из разряда асфальтенов, смол и парафинов.

Устойчивость эмульсий типа вода-масло объясняется главным образом наличием на поверхности капелек эмульсии структурно-механического барьера, представляющего собой двойной электрический слой на межфазной поверхности. В состав таких защитных пленок могут входить соли поливалентных металлов органических кислот и других полярных компонентов нефтепродукта, которые дополнительно адсорбируются на асфальто-смолистых агрегатах и переводят их в коллоидное состояние. В коллоидном же состоянии

асфальтены обладают наибольшей эмульгирующей способностью. Естественно, что концентрация таких веществ возрастает в объеме нефтепродуктов по мере увеличения их молекулярного веса (переход к тяжелым фракциям нефти). Помимо образования эмульсий в среде нефтепродуктов в процессе перевозки и хранения происходит образование полидисперсных систем при взаимодействии жидких углеводородов и твердых частиц механических примесей.

При длительном хранении резервуарные нефтешламы со временем разделяются на несколько слоев с характерными для каждого из них свойствами.

Верхний слой представляет собой обводненный нефтепродукт с содержанием до 5% тонкодисперсных механических примесей и относится к классу эмульсий "вода в масле". В состав этого слоя входят 70-80% масел, 6-25% асфальтенов, 7-20% смол, 1-4% парафинов. Содержание воды не превышает 5-8%. Довольно часто органическая часть свежеобразованного верхнего слоя нефтешлама по составу и свойствам близка к хранящемуся в резервуарах исходному нефтепродукту. Такая ситуация обычно имеет место в расходных резервуарах автозаправочных станций.

Средний, сравнительно небольшой по объему слой представляет собой эмульсию типа "масло в воде". Этот слой содержит 70-80% воды и 1,5-15% механических примесей.

Следующий слой целиком состоит из отстоявшейся минерализованной воды с плотностью 1,01-1,19 г/см³.

Наконец, придонный слой (донный ил) обычно представляет собой твердую фазу, включающую до 45% органики, 52-88% твердых механических примесей, включая окислы железа. Поскольку донный ил представляет собой гидратированную массу, то содержание воды в нем может доходить до 25%.

Из приведенных данных по составу и свойствам разных типов нефтешламов резервуарного происхождения следует, что в процессе зачистки и переработки шламов могут быть применены различные технологические приемы в зависимости от их физико-механических характеристик. В большинстве случаев основная часть резервуарных нефтешламов состоит из жидкокваззких продуктов с высоким содержанием органики и воды и небольшими добавками механических примесей. Такие шламы легко эвакуируются из резервуаров и отстойников в сборные емкости с помощью разнообразных насосов. Гелеобразные системы, как правило, образуются по стенкам емкостей. Естественно, что наиболее легко образуются нефтешламы, когда внутренние покрытия резервуаров не обладают топливо- и коррозионностойкой защитой [1].

Переработка и утилизация нефтешламов

Традиционно собранные в процессе зачистки резервуаров нефтешламы жидкокваззкой консистенции подвергаются разделению на нефтепродукт, воду и

твёрдые механические примеси. Эта фаза переработки имеет своей целью извлечение из шламов нефтепродуктов с исходными свойствами и их использование по прямому назначению. Существуют два основных способа фазового разделения жидкокваззких нефтешламов - механический и химический. Для более глубокой очистки нефтепродуктов иногда прибегают к комплексной технологии.

Разрушение устойчивых водно-масляных эмульсий механическим способом основано на технологических приёмах искусственного изменения концентраций дисперсной фазы эмульсии с последующей коалесценцией мелких капель этой фазы. Для осуществления операции межфазного разделения жидкокваззких нефтешламов в настоящее время разработано большое количество технологических аппаратов, включая сепараторы, центрифуги, гидроциклоны различных конструкций. Нередко в качестве эффективного способа механического разделения обратных эмульсий служит метод фильтрования.

Несмотря на большое разнообразие технологических приемов механического разделения фаз обратных эмульсий, широкое практическое их применение экономически необоснованно по следующим соображениям.

- технология разделения фаз жидкокваззких нефтешламов сложна и экономически не выгодна, поскольку затраты на регенерацию нефтепродуктов несопоставимы с планируемым эффектом использования жидких горючих (бензина, масла и т.д.);

- использование во многих технологических установках водяного пара или горячей воды для дополнительной очистки нефтепродуктов предполагает обязательную последующую очистку и обезвреживание сточных вод от деэмульгаторов и флокулянтов;

- разделение жидкокваззких нефтешламов с выделением легких углеводородных фракций нефти связано с пожароопасностью и, следовательно, требует обеспечения дополнительных мер по безопасности производства;

- при самой тщательной очистке твердого остатка нефтешламов в нем остается до 10-15% органики, и полное обезвреживание его достигается лишь термической обработкой.

Операции по переработке жидкокваззких нефтешламов с предварительным механическим разделением фаз целесообразны лишь при высоком содержании в шламах органики. В этом случае операция жидкокваззкого разделения нефтешламов выгодна, поскольку нефтешламы подобного типа можно отнести к разряду вторичных минеральных ресурсов.

Одним из возможных путей утилизации подобной жидкой органики является ее использование в качестве одного из компонентов сырья для коксования или добавок в котельные топливо.

Наиболее простым способом утилизации жидкокваззких нефтешламов с

высоким содержанием органики является прямое, без фазового разделения использование их в смесях с торфом, угольной пылью, опилками или другими дешевыми горючими веществами и отходами в качестве брикетированного котельного топлива. Конкретно в нашей работе использовались нефтешламы, образованные в расходных резервуарах АЗС (бензин марки Аи-80, 92, 95, дизельное топливо, смазки, масла). Нефтешламы разных видов предварительно перемешивались в сборной емкости с целью получения однородной по консистенции жидкоквазкой массы и затем соединялись с торфом или опилками.

Добавка нефтешламов обычно не превышала 30-40% по весу. В качестве связующего при изготовлении брикетов можно использовать любое органическое полимерное связующее.

Использование в брикетах торфа выгодно отличается от многих других топливных компонентов своими специфическими свойствами. Торф обладает прекрасными хемосорбционными свойствами, что делает его незаменимым материалом для обезвреживания таких органических токсичных и канцерогенных веществ, как полиядерные, непредельные и ароматические углеводороды, содержащиеся в нефтешламах.

Имея в виду высокую калорийность торфа (10-24 МДж/кг) и нефтепродуктов (10-46 МДж/кг) содержащихся в шламе, использование этих компонентов в комплексе в виде топливных брикетов представляется перспективным и экономически выгодным способом утилизации вязкожидких нефтешламов резервуарного типа.

Химический способ разделения нефтеэмulsionей с целью регенерации и повторного использования углеводородных продуктов по их прямому назначению (легкие фракции нефтепродуктов, масла и т.д.) основан на использовании специальных поверхностно-активных веществ (ПАВ), играющих роль деэмульгаторов.

Поскольку практически все жидкие углеводороды легче воды, расслоение нефтеэмulsionей сопровождается образованием на их поверхности слоя, состоящего практически из одних нефтепродуктов (обводненность менее 5%), и позволяет легко с технологической точки зрения собрать их для дальнейшей утилизации. В качестве ПАВ коллоидного типа могут выступать полиэлектролиты, к которым, в первую очередь, следует отнести соли высокомолекулярных сульфокислот.

Исходя из физико-механических особенностей коллоидных ПАВ, необходимо проводить целенаправленный выбор деэмульгатора нефтеэмulsionей в каждом конкретном случае.

Большинство резервуарных нефтешламов подлежат прямой утилизации в процессах изготовления дорожных и строительных материалов в качестве сырья. Входящие в состав нефтешламов смолы, парафины и другие

SCIENCE TIME

высокомолекулярные соединения обладают, как известно, поверхностно-активными и вяжущими свойствами. Именно эту особенность нефтешламов можно эффективно использовать при их утилизации. Обладая высокой адсорбционной способностью, жидкозвязкие нефтешламы сравнительно легко распределяются по поверхности практически любой дисперсной минеральной фазы. При этом благодаря физико-химическому взаимодействию нефтешлама с минеральной дисперсной средой, происходит хемосорбционное поглощение загрязнителей, в том числе окислов тяжелых металлов, минеральной матрицей и их обезвреживание. Процессы преобразования таких коллоидно-дисперсных систем в дорожно-строительные материалы могут регулироваться с помощью специально подобранных реагентов для получения экологически безопасных композиций с нужными технологическими характеристиками.

Одним из наиболее распространенных реагентов в практике утилизации нефтешламов служит окись кальция или негашеная известь, действие которой обусловлено ее способностью вступать в экзотермическую реакцию с водой.

Особенность этой реакции состоит в том, что она идет со значительной задержкой, ускоряясь при разогреве смеси. Конечные стадии этой реакции сопровождаются образованием пара, а иногда и локальными вспышками. Продуктом реакции является коричневое порошкообразное вещество, состоящее из мелких гранул. Образованный продукт проявляет инертные свойства по отношению к воде и почве, поскольку частицы токсичных веществ-загрязнителей заключены в известковые оболочки-капсулы и равномерно распределены в массе продукта. Материал, изготовленный из таких гранул, обладает высокой плотностью, водонепроницаемостью и может выдерживать нагрузки до 90 МПа.

Нередко с целью обезвреживания отходов нефтепродуктов вместе с негашеной известью используют ПАВ из класса жирных и сульфокислот, а также других высокомолекулярных природных и синтетических веществ. При смешении нефтешлама с этими компонентами в пропорции от 1:1 до 1:10 происходит адсорбция отходов на поверхности гидроокиси Са. В результате получают сухой гидрофобный порошок, который можно использовать в качестве сыпучего дорожно-строительного материала.

При утилизации нефтешламов резервуарного типа для получения сухого гидрофобного порошка проводят технологические операции двух типов.

В первом варианте жидкозвязкая масса нефтешлама напрямую замешивается в минеральную дисперсную матрицу, роль которой могут выполнять такие материалы, как глина, песок и др. В нашем случае гидрофобный порошок приготавлялся замешиванием (30% масс) жидкозвязкого нефтешлама в минеральную смесь (70% масс), состоящую из глины, песка и золы (20:40:40). При естественном просушивании смеси в течение нескольких

суток получался сухой несмачиваемый гидрофобный порошок, пригодный для его дальнейшего использования в качестве сыпучего дорожного материала или компонента шихты для изготовления строительных материалов. Эти материалы (кирпичи, плиты, брусья, и т.д.) могут быть получены либо прессованием сухой шихты, либо методом заливки шликера в соответствующие разборные формы. Для приготовления шликера в качестве связующего компонента можно использовать цементные и глиняные растворы, жидкое стекло, гипс и другие вяжущие материалы гидратационного твердения. Сам процесс отверждения при этом служит эффективным способом обезвреживания вязкопластичных и твердых отходов.

Во втором варианте утилизации жидко-вязких нефтешламов резервуарного типа они предварительно подвергаются частичному выпариванию на водяной бане. В процессе выпаривания до постоянного веса нефтешлам теряет из своего состава воду и легко кипящие (до 100 °C) углеводородные фракции и превращается в сухой порошок бурого цвета, в состав которого входят минеральные примеси и ржавчина. После измельчения и просеивания тонкодисперсный порошок (сухой остаток нефтешлама) замешивается в определенном соотношении с шихтой, состоящей из глины, кварцевого песка или золы и порошка алюминия.

При добавлении в шихту 50%-ного водного раствора жидкого стекла получают вязкопластическую массу шликера, из которого легко можно получить изделия нужного размера и типа (блоки, кирпичи, плитки и т.д.) либо методом прессования, либо литьевым методом. Отпрессованные или литые изделия подвергаются сушке в естественных условиях в течение 2-3 суток, а затем в сушильных установках при 100-150 °C в течение нескольких часов. Высушенные изделия подвергаются в конечной стадии обжигу в специальных печах. Обжиг осуществляется по специальной программе нагрева образцов до температур инициирования процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС-процесса).

В результате проведения СВС-процесса в объеме образцов изделий создается огнеупорная муллитовая структура материала, присущая керамическим изделиям. Полученные материалы, помимо высоких эксплуатационных характеристик (прочность на изгиб и сжатие, огнеупорность, износостойкость и др.), являются экологически чистыми продуктами.

Применение СВС-технологии в процессах переработки и утилизации нефтешламов указывает на перспективность развития этого нового технологического направления.

Проведенный комплекс экспериментальных и исследовательских работ по переработке, обезвреживанию и утилизации нефтешламов резервуарного типа позволяет с учетом получения опыта предложить простейшую схему создания

опытно-промышленной линии переработки нефтешламов и изготовления на ней строительных материалов и топливных элементов. В наиболее общем виде линия по переработке и утилизации шламов должна включить в себя следующие основные технологические узлы:

- а) узел сборки и перемешивания отходов нефтешламов;
- б) узел выпаривания воды и легких фракций углеводородов;
- в) узел регенерации паров легкокипящих фракций нефти путем их конденсации;
- г) узел дозировки и смешения нефтешламов с шихтой выбранного типа, либо с горючими компонентами;
- д) узел приготовления шликера;
- е) узел предварительной естественной или технологической сушки смесей (приготовление сухих порошков);
- ж) узел прессования шихты, либо узел разливки шликера по формам;
- з) узел сушки формовых изделий или топливных брикетов;
- и) обжиг высушенных строительных изделий в процессе СВС (получение огнеупоров).

В зависимости от конкретной задачи утилизации те или иные технологические узлы могут быть либо полностью исключены из технологического цикла, либо видоизменены. Например, не все изделия или материалы, пригодные для дорожно-строительных работ, обязательно должны проходить СВС-процесс [3].

Методика и результаты эксперимента

Целью нашей работы было определение высшей теплотворной способности образцов сырой нефти и нефтешламов для изготовления на их основе брикетированного котельного топлива.

Образцы сырой нефти (образец №1), грунтовые (образец №2) и резервуарные (образец №3) нефтешламы были взяты на месторождении «Пионерный» (Тюменская область).

Теплотворную способность образцов топлив определяли по данным технического анализа с использованием формулы Гуталя:

$$Q_B = 82 \cdot K + \alpha \cdot V_F, \quad (1)$$

где К – выход нелетучего беззольного остатка кокса, %; V_F – выход летучих веществ по отношению к горючей массе угля, %; - коэффициент, величина которого зависит от выхода летучих веществ.

Таблица 1

Теплотворная способность образцов топлив

| $V_G, \%$ | 5 | 10 | 20 | 40 |
|-----------|-----|-----|-----|----|
| α | 145 | 130 | 109 | 80 |

Выход летучих веществ по отношению к горючей массе топлива в процентах определяли по формуле:

$$V_G = V_A \cdot \frac{100}{100 - W_A - A_A}, \quad (2)$$

где V_A – выход летучих веществ в процентах по отношению к аналитической пробе; W_A – содержание влаги в аналитической навеске, %; A_A – содержание золы в пробе топлива, %.

Таблица 2

Технический анализ нефтяных топлив

| Образец | №1 (сырая нефть) | №2 (грунтовый нефтешлам) | №3 (резервуарный нефтешлам) |
|---|------------------|--------------------------|-----------------------------|
| Аналитическая влага $W_a, \%$ | 0,84 | 2,44 | 8,4 |
| Выход летучих веществ $V_A, \%$ | 42,19 | 27,56 | 58,55 |
| Выход летучих веществ по отношению к горючей массе угля $V_G, \%$ | 42,90 | 29,90 | 70,38 |
| Выход нелетучего беззольного остатка кокса $K, \%$ | 56,98 | 67,04 | 33,04 |
| Содержание золы $A_A, \%$ | 0,83 | 5,40 | 8,41 |
| α | 76 | 93 | 50 |
| Теплотворная способность $Q_B, \text{ккал/кг}$ | 7932,76 | 5561,4 | 6228,28 |

SCIENCE TIME

Мы предлагаем использовать сырую нефть и нефтешламы для изготовления брикетированного котельного топлива. В качестве заполнителя можно использовать торф, так как он является прекрасным адсорбентом органических веществ и обладает высокой теплотворной способностью (10-24 МДж/кг). В табл.3 представлены теплотворные способности котельных брикетов, изготовленных из образцов нефтяного топлива и торфа (70 % масс торфа + 30 % масс нефтяного топлива).

Таблица 3

Теплотворные способности котельных брикетов

| Теплотворная способность Q_B , МДж/кг | | | |
|--|-----------------|-----------------|-----------------|
| Торф | Образец №1 | Образец №2 | Образец №3 |
| 10 – 24 | 33,190 | 23,268 | 26,059 |
| Смесь: 70 % торфа + 30 % нефтяного топлива | | | |
| - | 16,957 – 26,757 | 13,980 – 23,780 | 14,817 – 24,617 |

Таким образом, совместное использование торфа и нефтяных топлив в виде топливных брикетов представляется перспективным и экономически выгодным способом утилизации нефтешламов различного типа.

Выводы

1. Проведён технический анализ образцов сырой нефти и нефтешламов грунтового и резервуарного типов на содержание в них аналитической влаги, зольного остатка и летучих веществ.

Наибольшее содержание воды и зольного остатка оказалось в нефтешламах резервуарного типа. Сырая нефть обладает большей теплотворной способностью и имеет меньшую зольность, чем нефтешламы.

2. Определена высшая теплотворная способность образцов сырой нефти и нефтешламов. Она составляет для сырой нефти 33,19 МДж/кг, грунтового нефтешлама – 23,26 МДж/кг, резервуарного нефтешлама – 26,06 Мдж/кг.

3. Определены теплотворные способности котельных брикетов, изготовленных из образцов сырой нефти, нефтешламов и торфа (70 вес.% торфа + 30 вес. % нефтяного топлива). Они составили 14 – 26 МДж/кг.

Литература:

1. Ермашова Н.А., Огнетова М.П., Лушникова С.В., Волков В.М. Исследование влияния нефтехранилища на загрязнения геологической среды // Экология и промышленность России.2004. №12.С.14.

SCIENCE TIME

2. Соромотин А.В. Нефтяное загрязнение земель в зоне средней тайги Западной Сибири.//Экология и промышленность России. 2004. №8. С. 20.
3. Таскаев А.И., Макарова М.Ю., Заикин И.А. Восстановление нефтезагрязнённых земель на Севере // Экология и промышленность России.2004. Спецвыпуск.С.19.