

На правах рукописи

Десяткин Алексей Александрович

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ УТИЛИЗАЦИИ НЕФТЯНЫХ ШЛАМОВ

Специальность 05.17.07-

«Химия и технология топлив и специальных продуктов»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени

кандидата технических наук

УФА- 2004

Работа выполнена на кафедре «Технология нефти и газа»
Уфимского государственного нефтяного технического университета.

Научный руководитель доктор технических наук
Ахметов Арслан Фаритович.

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Хайрудинов Ильдар Рашидович;

кандидат технических наук
Рашилов Ильяс Магданович.

Ведущая организация «Институт нефтехимии и катализа» АН РБ.

Защита состоится 12 марта 2004 года в 15-30 на заседании диссертационного совета Д212.289.03 при Уфимском государственном нефтяном техническом университете по адресу: 450062, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Уфимского государственного нефтяного технического университета.

Автореферат разослан 11 февраля 2004 года.

Ученый секретарь диссертационного совета Абдульминев К.Г.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. 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.

В настоящее время перестройка структуры производства НПЗ направлена в сторону развития безотходных природоохранных технологий, приоритет в финансировании получают проекты, в соответствии с которыми минимизируется количество нефтеотходов, или они повторно и с выгодой используются. Поэтому известные на сегодняшний день практические разработки по технологии утилизации нефтяных шламов, как отечественных, так и зарубежных фирм, в основном направлены на выделение и утилизацию нефти и нефтепродуктов. Оставшаяся после этого сточная вода и твёрдая или полужидкая масса, насыщенная химреагентами и углеводородами, практически не утилизируются, хотя по токсичности являются более опасными для окружающей среды.

Поэтому только комплексная переработка и использование отходов в качестве вторичного сырья обеспечивают сохранение природных ресурсов. При этом резко снижается уровень загрязнения окружающей среды.

Цель работы

Разработка комплексной технологии утилизации нефтяных шламов, начиная от исследования характеристик нефтешлама и физико-химических основ процесса и заканчивая выдачей практических рекомендаций для технико-экономического обоснования строительства опытно-промышленной установки утилизации нефтешламов. Была поставлена задача разработки такого процесса, который, с одной стороны, удовлетворяет современным тенденциям создания высокоэффективных, экологически чистых технологий и, с другой, является экономически эффективным.

Научная новизна

В результате исследования процесса термохимического обезвоживания обнаружена и теоретически обоснована адсорбционная активность мазута по отношению к неполярным углеводородным компонентам шлама. Выявлена высокая растворяющая способность олигомеров этилена к природным стабилизаторам нефтяных эмульсий.

Впервые экспериментально установлено доминирующее действие микроструктуры нерастворимого реагента на его дезэмульгирующую активность и предложен механизм его действия.

Предложена новая технология утилизации методом жидкофазного термолиза высокостойких нефтэмульсионных шламов и нефтяных отходов с высоким содержанием механических примесей, таких как донные нефтешламы, твёрдые отходы (кек) установок утилизации нефтешламов методом сепарации и центрифугирования.

Впервые экспериментально исследовано и предложено применение твердого остатка жидкофазного термолиза нефтешламов в производстве строительных материалов.

Практическая ценность

Разработанная технология утилизации нефтешлама включена в план мероприятий ООО «ЛУКОЙЛ-Волгограднефтепереработка» по утилизации шлама из шламонакопителей очистных сооружений завода.

Апробация работы

Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на Международных научно-технических конференциях: «Наука и технология углеводородных дисперсных систем»(Уфа, 2000 г.); «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии». - Уфа, 2000г.

На Российских научно-технических конференциях: «Нефтепереработка и нефтехимия- с отечественными технологиями в XXI век» (Уфа 2000г.); «Нефтепереработка и нефтехимия - проблемы и перспективы», - Уфа, 2001г.; «Экологические технологии в нефтепереработке и нефтехимии», - Уфа, 2003г.

Публикации

По материалам работы опубликовано 8 работ, в том числе 2 статьи в научно-техническом журнале и 6 тезисов доклада.

Объём работы

Диссертация состоит из введения, четырёх глав, выводов, списка литературы и приложения. Материал изложен на 185 стр. машинописного текста, содержит 37 таблиц и 38 рисунков, библиографию из 137 наименований и приложение.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении изложена актуальность работы, её цель и краткое содержание глав работы.

В первой главе диссертации определяются причины и источники образования нефтешламов на НПЗ, приводятся данные по их количеству и компонентному составу, производится анализ современных методов утилизации нефтешламов. Особое внимание уделено перспективе термодеструктивных процессов в переработке и утилизации нефтесодержащих отходов. Рассмотрена возможность использования твердых отходов термической и химической переработки нефтешламов в технологии строительных материалов. Помимо этого, нефтешлам рассматривается как нефтяная дисперсная система, для чего проводится краткий обзор современных представлений о НДС, а так же причины устойчивости эмульсий и механизм их разрушения.

Во второй главе представлены физические характеристики нефтешламов различных НПЗ и физико-химические характеристики их компонентов.

В качестве объектов исследований были выбраны нефтешламы ООО «ЛУКОЙЛ-Волгограднефтепереработка», ОАО «Салаватнефтеоргсинтез», ОАО «Башнефтехим», различающиеся своим технологическим происхождением и сроком накопления. Описана методология исследования физико-химических свойств нефтешламов, включающая в себя как спектральные методы анализа, так и стандартные методики определения нефтепродуктов.

Приведены методы исследования термохимического разрушения нефтяных эмульсий и обезвоживания нерастворимым реагентом-деэмульгатором.

Рассмотрены методики исследования жидкофазного термоллиза нефтешламов и применения твердого остатка данного процесса в производстве строительных материалов и изделий.

В третьей главе изложены результаты углублённого изучения химического состава и характеристик нефтешламов различного происхождения. (табл.1).

Полученные результаты свидетельствуют, что при разных условиях и источниках накопления нефтешламов на НПЗ в результате их хранения и происходящих при этом физико-химических процессах происходит постепенное усреднение состава и свойств шламов.

Показано что углеводородная часть нефтешламов по ряду показателей близка к тяжелым прямогонным нефтяным фракциям. Это делает метод утилизации шламов путем их компаундирования с котельными топливами наиболее технологически перспективным.

Для более эффективного вовлечения нефтешлама в котельное топливо необходимо максимально извлечь из него воду и механические примеси.

Таблица 1

Групповой химический состав нефтешламов различных НПЗ.

Групповой химический состав, % масс.:	Нефтешлам ООО «ЛУКОЙЛ-Волгограднефтепереработка»	Нефтешлам ОАО «Салаватнефтеоргсинтез»	Донный нефтешлам ОАО «Башнефтехим»
Парафино-нафтеновые углеводороды	45,9	49,6	33,2
Моноциклические ароматические	5,7	6,8	1,8
Би-, и Трициклические ароматические	6,8	10,7	4,6
Полициклические ароматические	12,7	11,6	19,4
Смолы (в сумме)	24,0	17,1	27,2
Асфальтены	4,9	4,2	13,8

Термохимическое обезвоживание в этом случае является наиболее оптимальным, так как не требует больших капитальных и эксплуатационных затрат.

Были проведены исследования, цель которых заключалась в определении оптимальных параметров термохимического обезвоживания нефтешлама.

В результате проведённых исследований установлено, что стабильные нефтешламные эмульсии не разрушаются после обработки традиционным термохимическим способом даже при увеличенной дозировке (до 1500 г/т) различных неионогенных деэмульгаторов, а так же смеси неионогенных и анионоактивных ПАВ при общей дозировке (до 3200 г/т). Максимальная степень обезвоживания при этом не превышает 21% и 29% соответственно.

Стойкость нефтешлама зависит как от количественного состава, так и от качественного состояния основных стабилизирующих компонентов. Наиболее сильным фактором, которым можно повлиять на их состояние (перевести из коллоидного в молекулярно-растворимое состояние, за исключением механических примесей) является введение в нефтяную эмульсию эффективного растворителя. Эффект от действия растворителя, так же связан со снижением вязкости и плотности дисперсионной среды.

Исследования показали, что наибольшее воздействие на стабилизирующие компоненты нефтешлама и соответственно на степень обезвоживания, из продуктов нефтепереработки, оказывает легкий газойль замедленного коксования (ЛГЗК) содержащий непредельные углеводороды в отличие от высокоароматизированного легкого газойля каталитического крекинга (ЛГКК). Наименьшее воздействие при введении в перемешиваемую реагентную смесь оказал мазут М 100 (рис.1).

Использование в качестве растворителя продукта нефтехимии - олигомеров этилена (фракции альфа-олефинов $C_{16} - C_{18}$) подтвердило высокую растворяющую способность непредельных углеводородов к природным стабилизаторам нефтешламов. При соотношении нефтепродуктовой части нефтешлама к олигомерам этилена степень обезвоживания практически в 2 раза превышает полученные результаты при использовании в качестве растворителя ЛГЗК при аналогичных условиях, и составляет 47 %.

Исследование воздействия растворителей без перемешивания реагентной смеси (растворитель подавался на нефтешлам) показало высокую обезвоживающую активность мазута по отношению к нефтешламу. Независимо от соотношения нефтешлам: мазут количество воды в верхней части делительной воронки сохраняется практически одинаковое (рис.2), а степень обезвоживания колеблется в пределах 73 – 77 %. Исследования показали, что гидрофобная поверхность мазута адсорбирует неполярные компоненты шлама, это, прежде всего парафино-нафтеновые углеводороды. Так же показано, что при низких температурах, когда вязкость мазута очень велика, обезвоживание происходит только за счет адсорбции на его поверхности.

Показано, что кратность обезвоживания нефтешлама при незначительном усреднении увеличивается прямо пропорционально с ростом кратности разбавления мазутом. Однако, концентрация воды в пробе ниже той, которая была бы в случае полного смешения нефтешлама с мазутом до однородной смеси, соответственно выше и кратность обезвоживания. Общую зависимость кратности обезвоживания от кратности разбавления мазутом можно представить в виде:

$$A_o = K * A_p, \quad (1)$$

где A_o – кратность обезвоживания, A_p – кратность разбавления, K – коэффициент обезвоживания.

По данной зависимости можно рассчитать кратность обезвоживания для любой концентрации при различных соотношениях нефтешлама и мазута.

Растворители не оказывают своего воздействия на неорганические стабилизаторы нефтяных эмульсий - механические примеси. Для разрушения эмульсий стабилизированных механическими примесями применяются композиционные деэмульгаторы, в составе которых наряду с неионогенными деэмульгаторами используются полиэлектролиты, которые взаимодействуют с механическими примесями (объединяя их в крупные агрегаты и облегчая тем самым

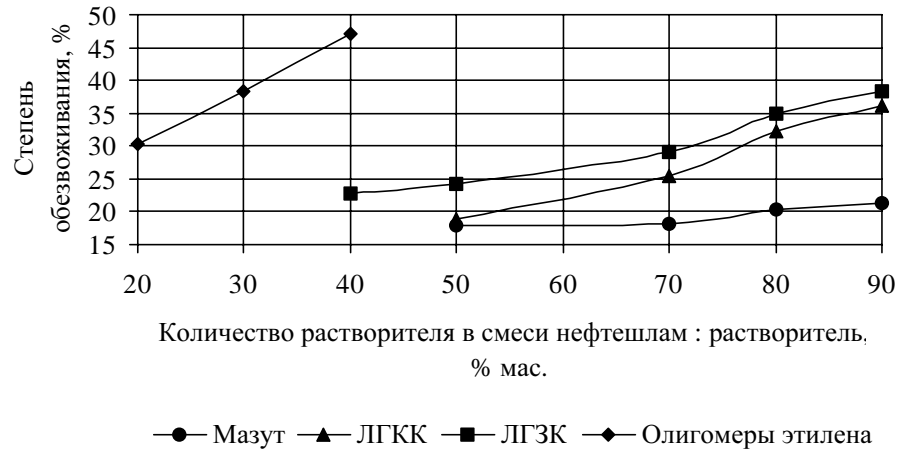


Рис.1. Влияние типа и количества растворителя на степень обезвоживания нефтешлама при перемешивании реагентной смеси

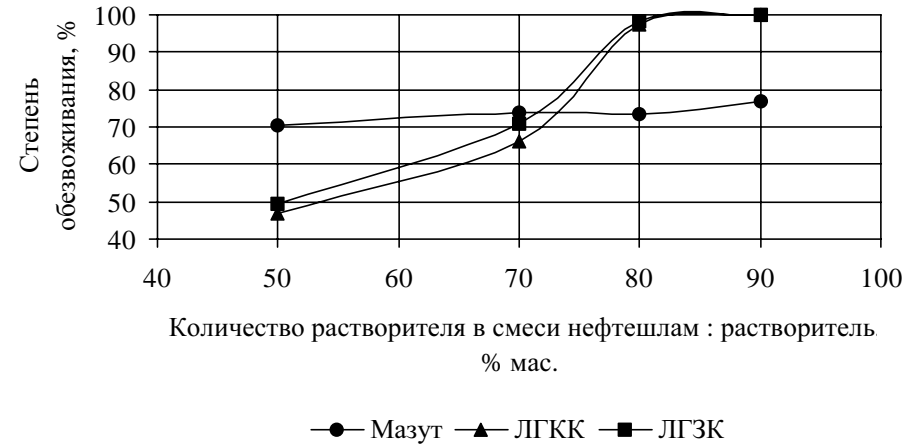


Рис.2. Влияние типа и количества растворителя на степень обезвоживания нефтешлама без перемешивания реагентной смеси

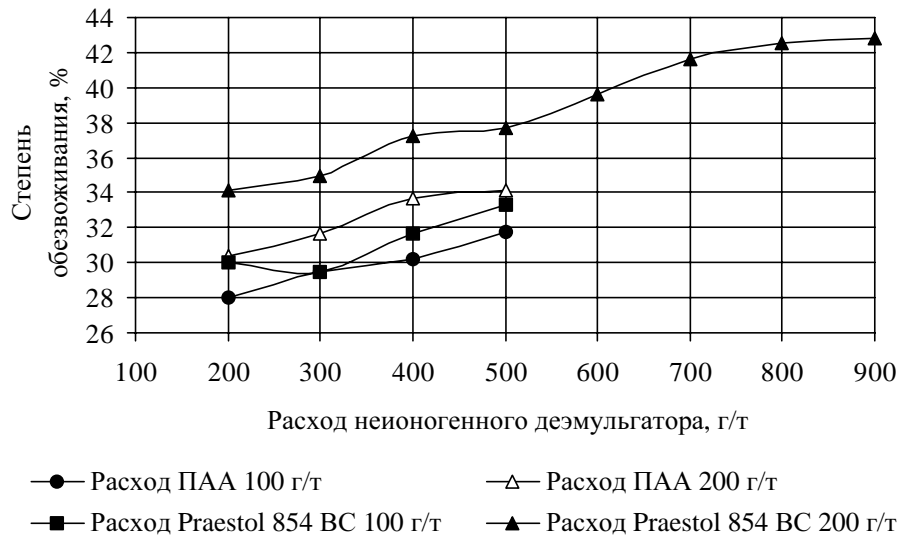


Рис.3. Влияние расхода неионогенного деэмульгатора в реагентной смеси с ВРП на обезвоживание нефтешлама

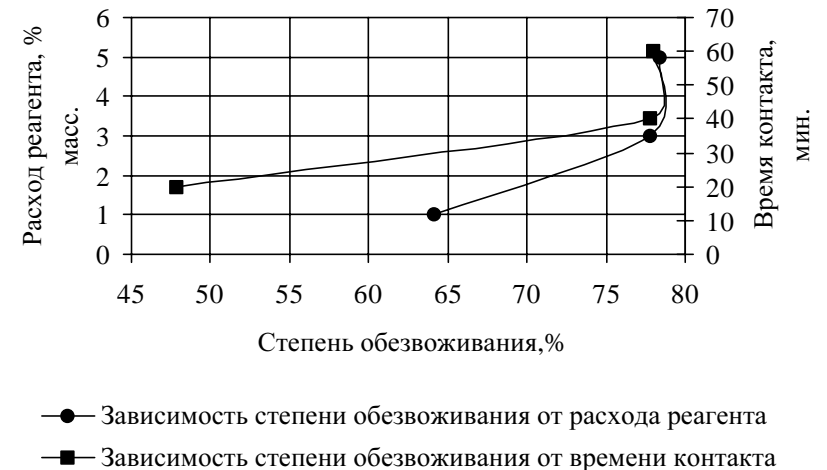


Рис.4. Влияние расхода и времени контакта нерастворимого деэмульгатора на степень обезвоживание нефтешлама

их удаление из нефтяной эмульсии).

Были проведены исследования с целью поиска состава композиционного деэмульгатора и оптимальных параметров деэмульгирования. Установлено, что в составе композиционного деэмульгатора в качестве высокомолекулярного водорастворимого полимера (ВРП) наиболее эффективен катионный флокулянт Praestol 854 BC позволяющий в смеси с неионогенным деэмульгатором Диссольван 4411(при расходе 200г/т:900 г/т) удовлетворительно разделять нефтешламную эмульсию ООО «ЛУКОЙЛ-Волгограднефте-переработка» (рис.3). В отличие от использовавшегося в исследованиях полиакриламида, флокулянт Praestol 854 BC – катионный и с более высокой молекулярной массой. Поэтому он наиболее активен к основной массе механических примесей нефтешлама - отрицательно заряженных частиц кремнезема. Оптимальными параметрами процесса являются: температура - 60 °С ; время термоотстоя - 12 часов. Применение композиционного деэмульгатора позволяет удалить из нефтешлама 27 % масс. механических примесей и достигнуть степени обезвоживания 43 %.

Высокая активность деэмульгатора связана с максимальной концентрацией его на границе раздела фаз. Этому условию способствует нерастворимость деэмульгатора как в воде, так и в нефти.

Были проведены исследования с целью поиска оптимального состава нерастворимого деэмульгатора и параметров деэмульгирования нефтешламной эмульсии.

В исследованиях использован реагент-деэмульгатор представляющий собой отходы древесины – подготовленные опилки . Показано, что простое введение деэмульгатора в нефтешлам, а так же незначительное перемешивание данной смеси не приводит к видимому результату разделения эмульсии. Необходимо создание дефекта в структуре защитной оболочки в присутствии реагента- деэмульгатора, что должно способствовать ускорению выхода молекул деэмульгатора на поверхность раздела фаз эмульсии, а для этого необходим интенсивный контакт деэмульгатора с нефтешламом.

Для осаждения деэмульгатора из нефтепродуктового слоя после разрушения эмульсии к нему добавлялся гелеобразующий реагент в количестве 0,1 % масс. на сырье, являющийся смесью 80% мас. сахара -сырца и 20 % мас. казеина.

Установлено, что на активность деэмульгатора оказывает влияние компонентный состав деэмульгатора (опилки с наибольшим содержанием целлюлозы и гемицеллюлозы), а так же микроструктура деэмульгатора (размер внутренних пор древесины). При одинаковой плотности (пористости древесины) деэмульгатор из лиственных пород не разрушает нефтешламную эмульсию, в то время как деэмульгатор из хвойных пород позволяет эффективно разделять нефтешламную эмульсию на водную и нефтепродуктовую фазы.

Проведенные исследования показали, что наибольшее воздействие на степень обезвоживания оказывают расход деэмульгатора и время перемешивания (контакта) деэмульгатора с нефтешламом (рис.4). Интенсивность контакта и температура проведения процесса деэмульгирования незначительно влияют на обезвоживание нефтешлама. Оптимальными параметрами обезвоживания нерастворимым реагентом-деэмульгатором являются: расход реагента-деэмульгатора 3 % масс.; температура процесса - 40⁰С; время контакта реагента с нефтешламом – 40 минут; интенсивность контакта 100-200 об/мин. Применение данного реагента-деэмульгатора позволяет достигнуть степени обезвоживания нефтешлама - 78 % масс. и удалить 24 % масс. механических примесей.

Донные нефтешламы и нефтяные отходы с высоким содержанием механических примесей, практически не подвергаются утилизации по причине технологической сложности их переработки.

Предложенный процесс жидкофазного термолиза преимущественно направлен на переработку данных отходов и высокостойких нефтеэмульсионных шламов, неподдающихся другим способам переработки.

Были проведены исследования, цель которых заключалась в моделировании процесса жидкофазного термолиза нефтешламов на опытно- лаборатор-

ой установки для изучения факторов процесса, а так же получения продуктов и их дальнейшего анализа. Процесс проводили на лабораторной установке при атмосферном давлении и постепенном нагреве до 550 °С.

Показано, что на выход продуктов процесса влияет не только углеводородный и компонентный состав сырья, но и фракционный состав нефтепродуктовой части (содержание углеводородов выкипающих до 360 °С).

Таблица 2

Компонентный состав сырья жидкофазного термолиза

Содержание, % мас. на сырье	Нефтеэмульсионный шлам		Донный шлам ОАО «Баш- нефтехим»	Кек НГДУ Туймазанефть
	ООО «ЛУК- ОЙЛ-ВНП»	ОАО «Сала- ватнефтеорг- синтез»		
Воды	43,5	52	64,2	42,8
Мех. примесей	9,5	6,1	15,8	39
Нефтепродукта	47	41,9	20	18,2

Полученные результаты выхода продуктов жидкофазного термолиза от вида сырья приведены в табл.3.

Таблица 3

Выход продуктов при жидкофазном термолизе в кубе различных видов сырья

Выход, % мас. на сырье	Нефтеэмульсионный шлам		Донный шлам ОАО «Баш- нефтехим»	Кек НГДУ Туйма- занефть
	ООО «ЛУК- ОЙЛ-ВНП»	ОАО «Сала- ватнефтеорг- синтез»		
Газ + потери	5,8	5,9	4,4	4,6
Термолизный дистиллят	35	28,9	13,9	12,7
Водный конденсат	45,7	53,5	67,1	46,2
Твердый остаток	13,5	11,7	14,6	36,5

В ходе проведения процесса обнаружен увеличенный выход водного конденсата на 1,5- 3,5 % мас. по сравнению с содержанием водной фазы в первоначальном сырье.

Установлено, что содержащиеся в сырье крупнодисперсные механические примеси (около 1 мм) ингибирующее действуют на процесс вспучивания при переходе от подвижного битуминозного остатка в сплошной скелет карбонидного неподвижного остатка (донный шлам и кек увеличиваются в 1,5- 2 раза).

Полученный термолизный дистиллят путем фракционирования разделялся на три фракции: бензиновую н. к - 200° С; керосиновую 200 - 350° С; газойлевую 350° С –к.к. Выход фракций на термолизный дистиллят из различного сырья представлен на рис.5.

Полученные продукты процесса были проанализированы в соответствии с требованиями ГОСТов на товарные нефтепродукты, а так же с помощью методов исследований полупродуктов и отходов.

Газообразным продуктам термолиза был определен углеводородный состав на газожидкостном хроматографе ЛХМ-8 МД, показавший, что газ является высококалорийным и может быть использован в качестве топлива для нужд установки.

Анализ бензиновой фракции показал, что значительное содержание непредельных углеводородов (иодное число 80-88) и высокое содержание серы (0,35-0,92 % мас.) не позволяют её использовать как компонент товарного топ-

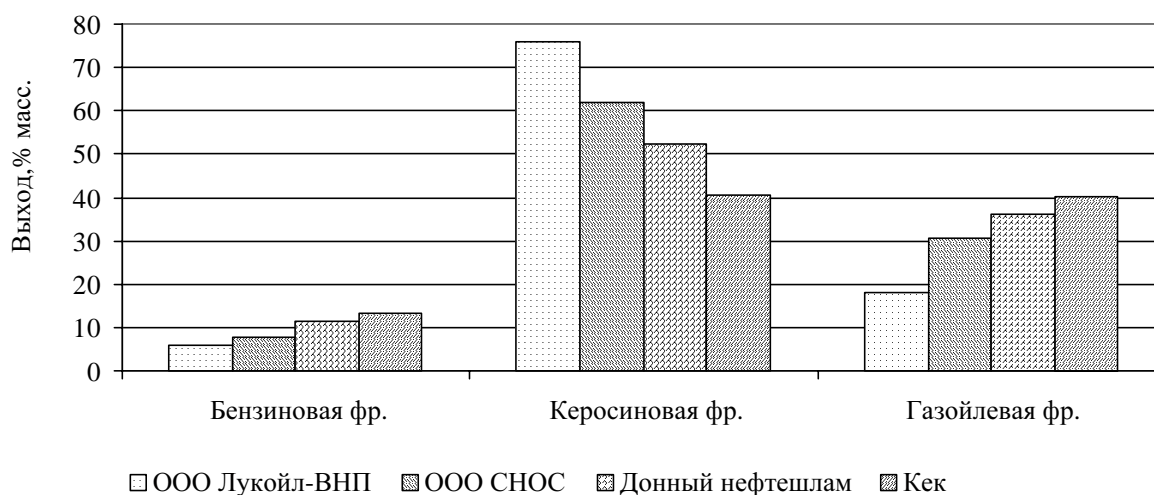


Рис.5. Выход фракций из термолизного дистиллята различных видов сырья

лива без дополнительного облагораживания. Возможно использование её как топливо для собственных нужд на установке.

Керосиновые фракции, полученные из малосернистого сырья могут незначительно вовлекаться как компонент (с содержанием серы - 0,61% масс. и коксуемостью -0,018 %) в товарные дизельные топлива или использоваться как судовое маловязкое топливо. Фракции с низкой температурой застывания (-44 °С) могут применяться в качестве компонентов профилактических смазок.

Газойлевые фракции, полученные из малосернистого сырья, могут быть использованы как тяжёлое котельное топливо (мазут М100 малосернистый), другие фракции - как компоненты котельных топлив.

Анализ полученного водного конденсата (содержание нефтепродуктов 300-400 мг/л, мехпримесей 15-25 мг/л, рН 7,5-8) позволяет предложить его использование в оборотном водоснабжении в цикле подпитки.

Анализ твердого остатка процесса показал, что он практически наполовину состоит из мехпримесей (зольность- 45-65 % мас.), имеет низкую механическую прочность, гидрофобен и может быть использован в качестве топлива для собственных нужд установки, либо в качестве компонентов строительных материалов.

Исследования по изучению возможности применения твердого остатка жидкофазного термолиза нефтешламов (ТОЖТН) в производстве строительных материалов и изделий проводились на базе лаборатории строительных материалов кафедры «Строительные конструкции» УГНТУ.

В результате проведенных исследований установлено, что введение в цементные композиции в качестве минерального наполнителя ТОЖТН в количестве 5-10 % повышает прочность цементных структур при растяжении и сжатии.

Показано, что применение совместно с ТОЖТН суперпластификатора С-3 позволяет снизить расход цемента до 20 % без потерь прочности цементных структур.

Использование в технологии цементных бетонов ТОЖТН в качестве пигмента позволяет получить широкую гамму оттенков серого цвета и отказаться от дорогостоящих синтетических красителей.

Утилизация нефтешлама путем вовлечения его в тяжелые котельные топлива позволяет избежать как первичных, так и вторичных проявлений загрязнения окружающей среды, и является наиболее перспективной.

Были проведены опытно-промышленные исследования, подтвердившие возможность получения с использованием нефтешлама качественных топливных композиций. Для этого применялся промышленный гидроакустический аппарат СГД-3, выбор которого обусловлен высокими показателями диспергирования при малом энергопотреблении (5 кВт/ч вместо 50 кВт/ч для дезинтеграторов) данных аппаратов, кроме того они являются наиболее технологичными применительно к нефтехимическим гетерофазным процессам: их можно расположить или в самой рабочей емкости, или подключить в трубопровод, питающий аппараты.

Для создания топливной композиции использовался нефтешлам из шламонакопителя ООО «ЛУКОЙЛ-Волгограднефтепереработка» и топочный мазут М 100 того же завода. Нефтешлам имел следующие характеристики: вязкость условная при 80° С – 2,11; плотность при 20° С, кг/ м³ – 975; содержание нефтепродуктов - 34,5 % мас., воды- 60,7 % мас., механических примесей – 4,8 % мас. Основные характеристики мазута М 100 : вязкость условная при 80 ° С – 2,57; плотность при 20° С, кг/ м³ – 938; содержание воды % мас. - отсут.; механических примесей - 0,07; содержание серы % мас.– 0,95.

На первом этапе эксперимента, на аппарате были обработаны смеси мазут: нефтешлам следующего состава: 20:1; 10: 1; 7: 1; 4: 1; 3: 1; 2: 1

Перед обработкой на аппарате СГД –3 мазут и нефтешлам предварительно нагретые до 80 ° С смешивали в нужном соотношении. После гидроакустического воздействия пробы свежеприготовленных эмульсий ставились на отстой в термостате при температуре 40 ° С. Каждые десять суток пробы анализировались под микроскопом. Обработка данных проводилась путем прямого измерения размеров глобул воды (использовалось предметное стекло с микро-

метрической шкалой), с последующей статистической обработкой и вычислением среднеарифметического диаметра глобул.

Как показал анализ данных преобладающий размер глобул воды для всех проб составляет 1-4 мкм, а диаметр частиц уменьшается до коллоидной степени дисперсности и в среднем составляет 1-2 мкм. Общее наблюдение протиспергированных образцов велось на протяжении шести месяцев, и показало что все топливные смеси имеют хорошую агрегативную устойчивость.

На втором этапе эксперимента, учитывая высокую стабильность нефтешлама, и основываясь на том, что в нефтешламе, как и в тяжелых остатках, присутствуют природные эмульгаторы – смолы, асфальтены, высокоплавкие парафины, а также стабилизирующие эмульсию механические примеси, то изучалась возможность создания стабильных эмульсий без привлечения мазута извне после предварительного частичного обезвоживания. Для этого применявшийся на первом этапе нефтешлам был частично обезвожен двумя способами: термохимическим обезвоживанием с использованием композиционного деэмульгатора и физическим обезвоживанием нерастворимым реагентом-деэмульгатором с близкими значениями по содержанию воды после обработки. В среднем нефтешлам для обоих проб имел состав: содержание нефтепродуктовой части - 55 % мас., воды - 41 % мас., механических примесей - 4 % мас. После обработки на аппарате СГД-3 пробы исследовались на фазовую устойчивость по стандартной методике нагревом в сушильном шкафу при температуре 80°C в течение 24 часов. Анализ полученных результатов показал, что из нефтешлама после предварительного термохимического обезвоживания не возможно получить агрегативно- устойчивую эмульсию. Причина связана с десорбцией и проявлением активности ранее «связанного» механическими примесями и природными стабилизаторами деэмульгатора в результате гидроакустического воздействия. Нефтешлам частично обезвоженный нерастворимым деэмульгатором показал высокую агрегативную устойчивость после обработки его на аппарате СГД-3. В данном случае полученную гомогенизированную водотопливную композицию можно использовать вовлекая в поток котельного топлива завода и получая товарный топочный мазут (соответствующий

щей ГОСТ), а так же в качестве жидкого топлива на нефтезаводских печах или на обогреваемых горизонтальных кубах жидкофазного термолиза.

Полученные результаты проведенных исследований подтвердили возможность использования гидроакустического аппарата для создания высокостабильных топливных композиций с применением нефтешлама.

Четвертая глава посвящена детальной разработке процессов по переработке нефтешламов и их промышленному оформлению. Приведены результаты обследования шламонакопителей ООО «ЛУКОЙЛ-Волгограднефтепереработка» на основании которых предложена комплексная технология утилизации нефтешламов состоящая из двух технологических цепочек для нефтеэмульсионного и донного нефтешлама (рис.6).

Первая технологическая цепочка включает в себя процессы предварительной подготовки (обезвоживания и удаления механических примесей) нефтяного шлама и последующего вовлечения в тяжелые котельные топлива. На рис.7. представлена принципиальная технологическая схема предварительной подготовки нефтешлама нерастворимым реагентом – деэмульгатором.

Аппараты механического смешения Р-1,2 конструктивно представляют собой якорную мешалку. По результатам проведенных исследований разработан и представлен сводный технологический цикл работы данных аппаратов .

В отстойнике Е-1 происходит отделение воды и частично захваченного реагента-деэмульгатора от нефтешлама, а в Е-2 отделение воды от деэмульгатора. Подготовленный, таким образом, нефтешлам используется в качестве сырья процесса жидкофазного термолиза либо в качестве компонента котельного топлива.

На рис. 8 и 9 представлены принципиальные технологические схемы процесса утилизации нефтяного шлама методом компаундирования его с мазутом. Для получения товарной топливной композиции были разработаны 2 варианта утилизации нефтяного шлама.

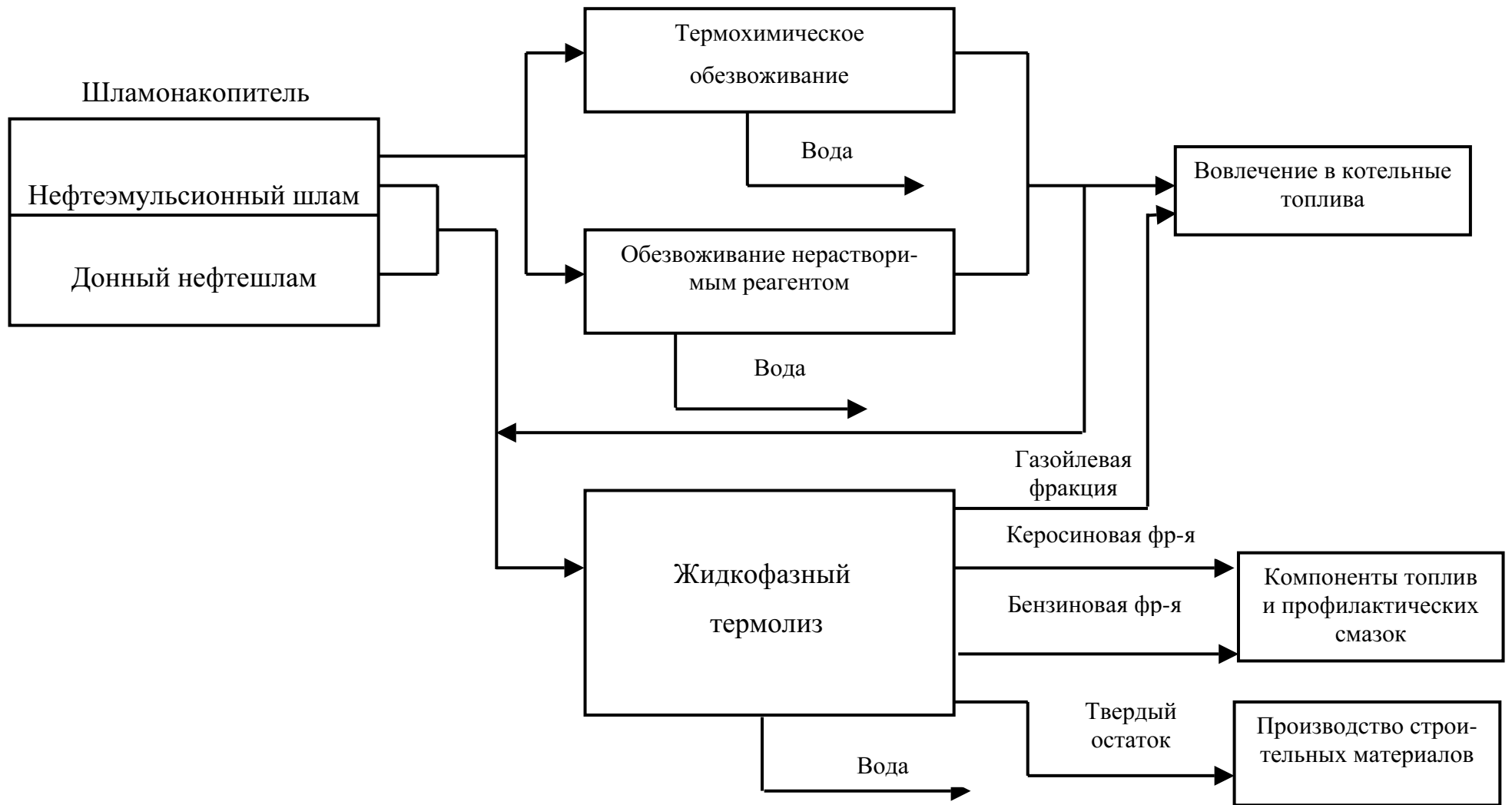


Рис.6. Схема комплексной технологии утилизации нефтешламов

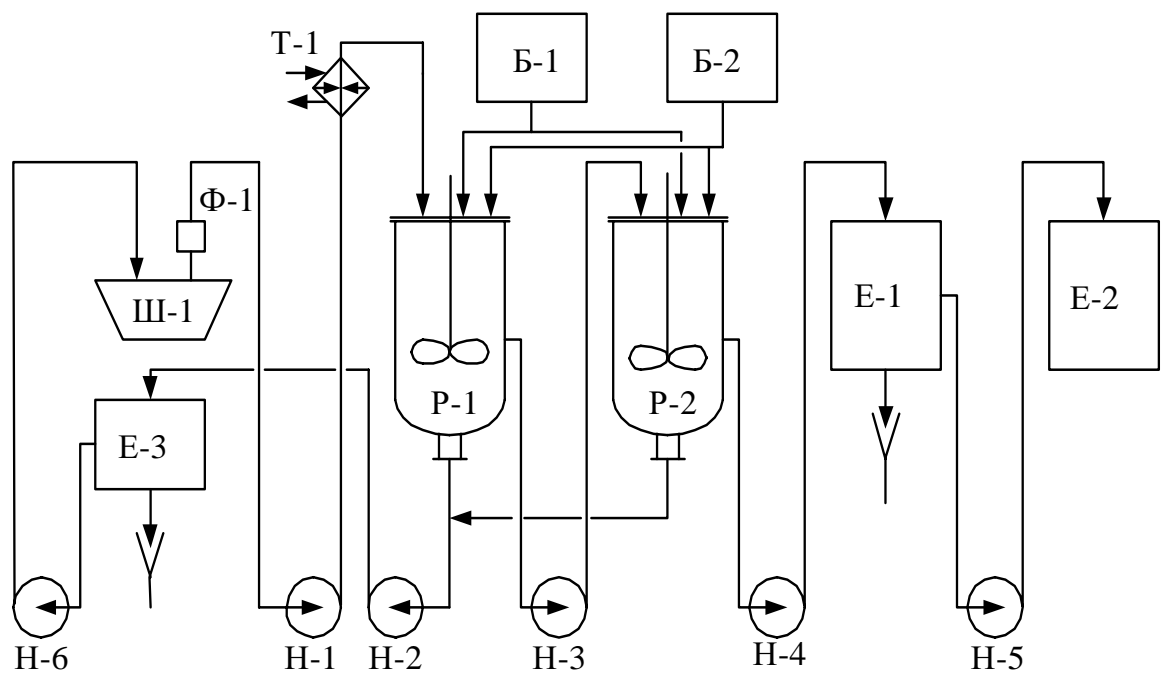


Рис. 7. Принципиальная технологическая схема предварительной подготовки нефтешламов с помощью нерастворимого реагента – деэмульгатора: Ш-1 – шламонакопитель; Ф-1 – фильтр грубой очистки; Т-1 – теплообменник; Р-1,2 – аппарат механического смешения; Б-1 – бункер нерастворимого реагента-деэмульгатора; Б-2 – бункер гелеобразующего реагента; Н-1-6 – насосы; Е-1,2 – отстойники ; Е-3 – емкость подготовленного нефтешлама

Первый вариант – схема без предварительной подготовки (обезвоживания) нефтешлама. Учитывая, что в мазуте получаемом на НПЗ вода отсутствует, то количество вовлекаемого нефтешлама будет лимитироваться максимально допустимым содержанием воды по ГОСТ в товарном котельном топливе. По данной схеме утилизация нефтешлама происходит практически без потерь.

В данной схеме осуществляется нагрев нефтешлама до $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ в теплообменнике Т-1 перед емкостью Е-1 с целью отделения «несвязанной» воды (атмосферных осадков и т.д.), а для увеличения эффекта гомогенизации, смесь мазута и нефтяного шлама перед гидроакустическими аппаратами нагревается до $80\text{ }^{\circ}\text{C}$.

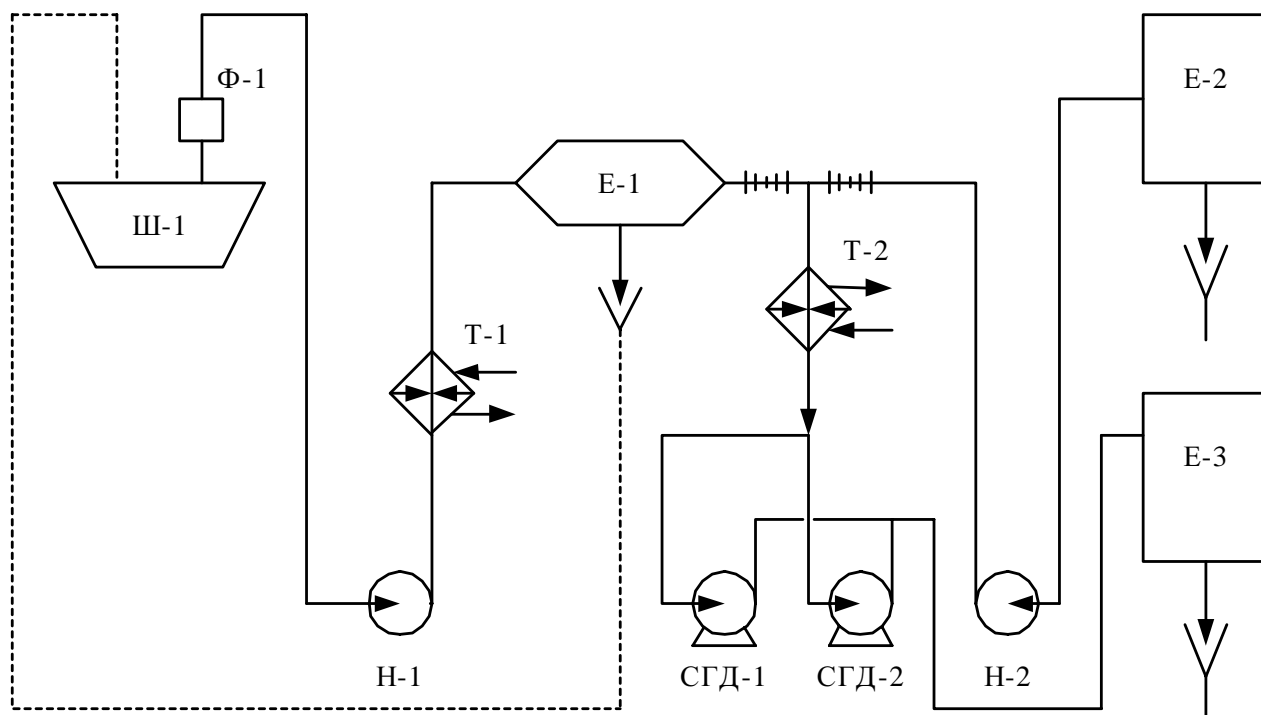


Рис.8. Принципиальная технологическая схема утилизации нефтешлама ООО «ЛУКОЙЛ-Волгограднефтепереработка» (вариант № 1):

Ш-1 – шламонакопитель; Ф-1 – фильтр грубой очистки; Т-1,2 – теплообменники; Н-1,2 – насосы; Е-1 – емкость нефтешлама; СГД-1,2 – гидроакустические аппараты; Е-2 – емкость мазута; Е-3 – емкость готового котельного топлива

Второй вариант – схема с предварительной подготовкой (обезвоживанием) нефтешлама. В данном варианте, как основной обезвоживающий фактор, применяется композиционный деэмульгатор, а в качестве дополнительного, используется адсорбционная активность мазута к неполярным углеводородам. В ёмкость Е-1 кроме дозированного и нагретого до 40°C нефтешлама, подаётся сверху мазут в соотношении 20% об. от общего объема с помощью дозирующего устройства при температуре не более 50°C . Оставшаяся часть мазута (от расчётного количества идущего на смешение с нефтешламом) также нагретая в теплообменнике Т-3 до 50°C через дозатор поступает на смешение с частично обезвоженным нефтяным шламом нагретым в теплообменнике Т-2 до 80°C .

После заполнения ёмкости готового продукта и положительных анализов по качеству гомогенизированной топливной смеси на соответствие ГОСТ по котельному топливу, топливная смесь направляется в товарный парк.

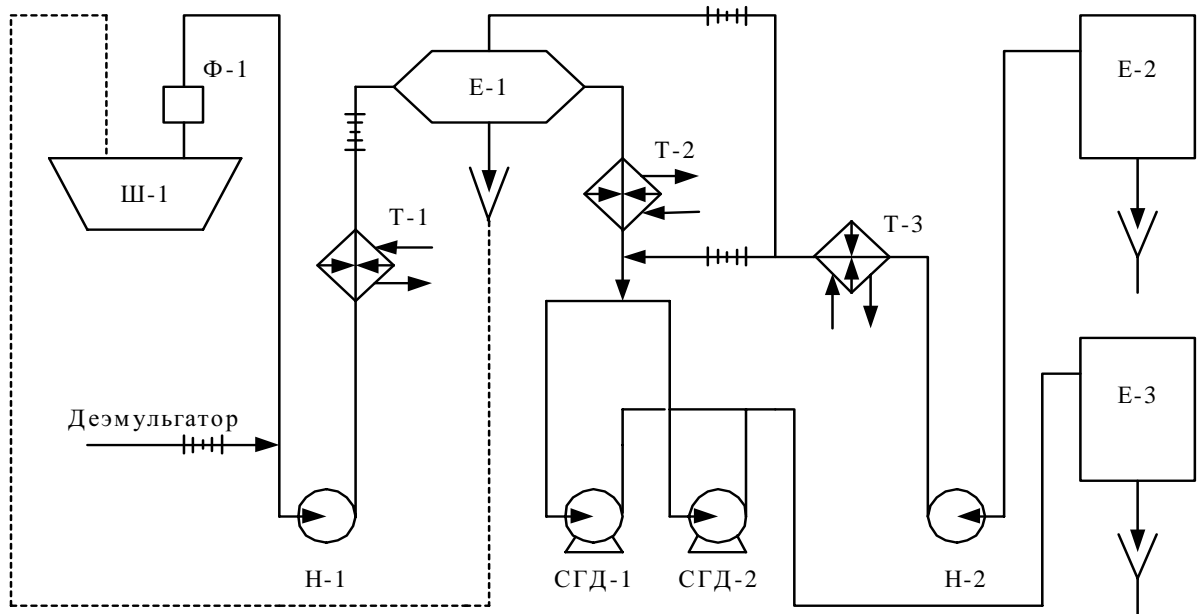


Рис.9. Принципиальная технологическая схема утилизации нефтешлама ООО «ЛУКОЙЛ-Волгограднефтепереработка» (вариант № 2):

Ш-1 – шламонакопитель; Ф-1 – фильтр грубой очистки; Т-1,2 – теплообменники; Н-1,2 – насосы; Е-1 – емкость нефтешлама; СГД-1,2 – гидроакустические аппараты; Е-2 – емкость мазута; Е-3 – емкость готового котельного топлива

Вторая технологическая цепочка включает процесс жидкофазного термолиза для переработки донного и нефтеэмульсионного шлама с большим содержанием механических примесей, принципиальная технологическая схема которого приведена на рис. 10.

Схема состоит из реакторного блока и блока разделения продуктов жидкофазного термолиза. Конструктивно реакторный блок подобен реакторному блоку установки коксования в кубах. Для удовлетворительного разделения жидких углеводородных продуктов термолиза от водного конденсата предусмотрена постепенная их конденсация. Температурный режим холодильника-конденсатора Х-1, регулируется так, чтобы в газосепаратор Е-2 попал поток с температурой 180-200° С при этом конденсируется только углеводородный отгон, а в Х-2, регулируется так, чтобы в газосепаратор Е-3 вошел поток с температурой 20-40° С. При этом конденсируются легкие остатки углеводородного отгона и практически вся вода.

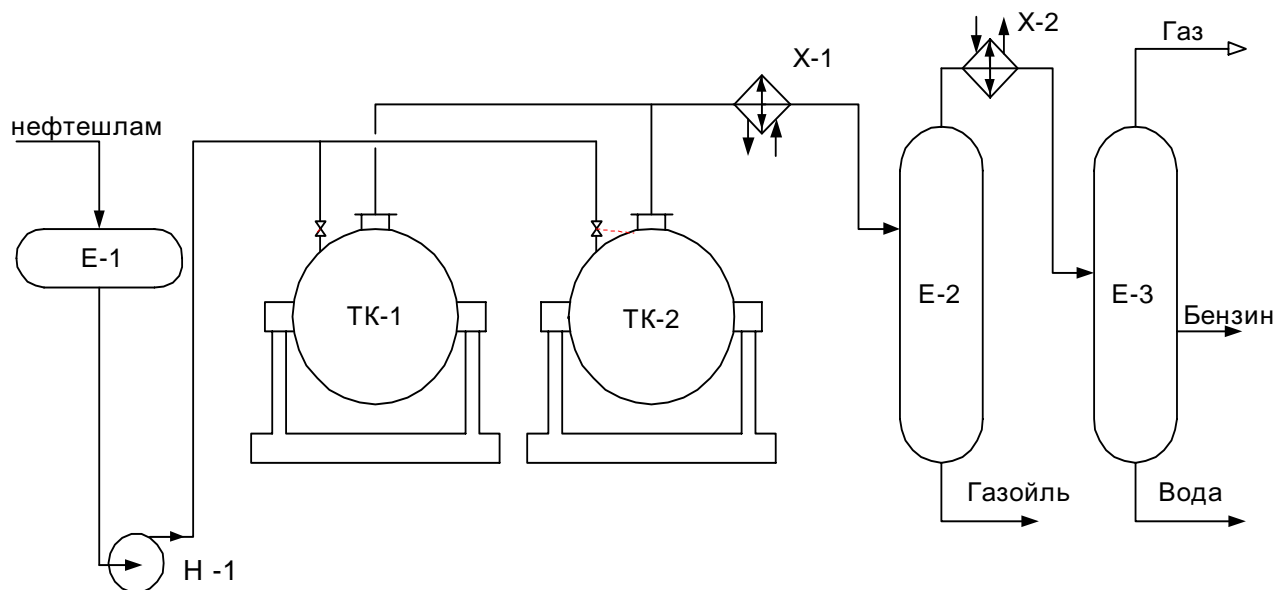


Рис.10. Принципиальная технологическая схема процесса утилизации нефтешламов методом жидкофазного термолиза:

Е-1 – сырьевая емкость; ТК-1,2 – кубы жидкофазного термолиза; X-1,2 – холодильники-конденсаторы; Е-2,3 – газосепараторы

Внедрение подобной комплексной технологии утилизации нефтешламов позволит полностью решить вопрос переработки и утилизации нефтешламов, ликвидировать шламонакопители и снизить опасность загрязнения окружающей среды. Кроме того обеспечит прирост котельных топлив, получения компонентов товарных топлив, профилактических смазок, строительных материалов.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ

1. Разработана комплексная технология утилизации нефтешламов состоящая из двух технологических цепочек для нефтеэмульсионного и донного нефтешлама. Предложены принципиальные технологические схемы процессов: предварительного обезвоживания нефтешлама; вовлечения нефтешлама в тяжелые котельные топлива; жидкофазного термолиза нефтеотходов.

2. Установлено сходство физико-химических характеристик нефтешламов различного происхождения в результате постепенного усреднения их компонентного состава в процессе хранения. Изучение физико-химических свойств углеводородной части нефтешламов показало её близость к тяжёлым нефтяным фракциям, что позволило вовлекать их в состав котельных топлив, как с предварительной переработкой, так и без неё.

3. Обнаружена адсорбционная активность мазута по отношению к неполярным углеводородным компонентам шлама и высокая растворяющая способность олигомеров этилена по отношению к природным стабилизаторам

нефтешлама. Использование выявленных эффектов в процессах подготовки нефтешлама позволяет увеличить степень обезвоживания до 47 %.

4. Показано, что применение стандартных неионогенных деэмульгаторов, как в чистом виде, так и в смеси с анионоактивными ПАВ при их высоких концентрациях не позволяет добиться эффективного обезвоживания нефтешлама, при этом степень обезвоживания нефтешлама не превышает 29%.

5. Подобран оптимальный состав композиционного деэмульгатора, состоящий из неионогенного поверхностно-активного вещества и катионного флокулянта, и новый тип нерастворимого реагента-деэмульгатора на основе древесных отходов. Определены оптимальные параметры процессов термомеханического и физического обезвоживания при предварительной подготовке нефтешлама к дальнейшей переработке.

6. Установлено доминирующее действие микроструктуры и состава нерастворимого реагента-деэмульгатора на его активность. Предложен механизм его действия, заключающийся в сорбции воды за счёт гидрофильности компонентов реагента и создания дефекта в структуре защитных оболочек глобул воды.

7. Предложен процесс жидкофазного термолиза как способ переработки высокостойких нефтэмульсионных шламов и отходов с высоким содержанием механических примесей таких как донные нефтешламы и твердые остатки (кек) от сепарационных установок утилизации нефтешламов.

8. Показано, что применение твердого остатка жидкофазного термолиза нефтешламов в качестве минерального наполнителя в цементные и бетонные смеси, не только позволяет экономить до 20 % цемента, но и улучшает физико-механические характеристики цементных структур, а его использование в качестве пигмента позволяет экономить синтетические красители.

9. Изучение процесса создания шламомазутных эмульсий методом гидроакустической обработки подтвердило возможность получения стабильных топливных композиций с частицами водной фазы (2-3 мкм) и механических примесей (1-2 мкм) равномерно диспергированных в нефтепродукте.

10. Показано, что применение разработанных технологий позволяет получить дополнительное количество товарных мазутов, газообразное топливо, жидкие компоненты товарных топлив и сырье для их получения, компоненты профилактических смазок, твердое топливо и компоненты строительных материалов. Использование данных технологий позволит существенно улучшить экологическую обстановку на нефтеперерабатывающих и нефтегазодобывающих предприятиях.

Список публикаций по теме диссертации

1. Бикчентаева А.Г., Десяткин А.А., Ахметов А.Ф., Ахметшина М.Н. Разделение углеводородной эмульсии с водной дисперсной фазой путём добавления мазута // Наука и технология углеводородных дисперсных систем: Материалы II Международного симпозиума. – Уфа: Реактив, 2000. - Т.2.-С. 93-94.

2. Ахметов А.Ф., Ахметшина М.Н., Десяткин А.А., Хафизов Ф.Ш. Получение стойких топливных композиций с использованием нефтешлама // Нефтепереработка и нефтехимия- с отечественными технологиями в XXI век: Тез. докл. II конгресса нефтегазопромышленников России – Уфа: ИПНХП, 2000. – С. 164.

3. Ахметов А.Ф., Ахметшина М.Н., Десяткин А.А., Хафизов Ф.Ш. Создание агрегативно-устойчивых топливных смесей на основе тяжёлого котельного топлива и нефтешлама // Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии: Тез. докл. XIII Междунар. науч.-практ. конф. – Уфа: Реактив, 2000.-С.124 .

4.Ахметов А.Ф., Ахметшина М.Н., Десяткин А.А., Хусаинов Р.М., Рахметов Э.Э. Разработка технологии утилизации нефтешлама // Нефтяные топлива и экология: Тез.докл. республ. конф.мол.уч.- Уфа: УГНТУ, 2000.-С.61

5. Бикчентаева А.Г., Десяткин А.А., Зворыгина О.Б. Изучение влияния гидрофильных реагентов на обезвоживание нефтешлама // Нефтепереработка и нефтехимия - проблемы и перспективы: Тез. докл. III конгресса нефтегазопромышленников России - Уфа: ИПНХП, 2001.-С.206-207

6.Бикчентаева А.Г., Десяткин А.А., Ахметов А.Ф. Влияние добавок мазута на углеводородную эмульсию с водной дисперсной фазой // Башкирский химический журнал. – Уфа:Изд-во Реактив, 2003.- Т.10.- № 3.- С. 57-59 .

7.Бикчентаева А.Г., Десяткин А.А., Ахметов А.Ф. Исследование обезвоживающего воздействия мазута на нефтешламную эмульсию.// Мировое сообщество: проблемы и пути решения: Сб. науч. ст.- Уфа: УГНТУ, 2003.-Вып.№14.- С.151-154

8. Ахметов А.Ф., Десяткин А.А., Соловьев А.С. Жидкофазный термолиз-эффективный способ переработки нефтяных отходов с большим содержанием механических примесей // Экологические технологии в нефтепереработке и нефтехимии: Тез. докл. науч.-практ. конф. - Уфа: ИПНХП, 2003. – С.-111-112.