

На правах рукописи

ФЕРДМАН ВЛАДИМИР МИХАЙЛОВИЧ

**КОМПЛЕКСНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ УТИЛИЗАЦИИ
ПРОМЫСЛОВЫХ НЕФТЕШЛАМОВ**

Специальность 03.00.16. – «Экология»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Уфа-2002

Работа выполнена в ДООО «Башкирский научно-исследовательский и проектный институт нефти» (БашНИПИнефть).

Научные руководители: доктор технических наук, старший научный сотрудник
Низамов Камиль Разетдинович;

доктор биологических наук, старший научный сотрудник
Габбасова Илюся Масгутовна.

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

кандидат биологических наук,
научный сотрудник
Кузьмина Людмила Юрьевна.

Ведущая организация: Государственное унитарное предприятие
«Научно – исследовательский институт безопасности жизнедеятельности Республики Башкортостан».

Защита состоится «25» декабря 2002 года в 15.00 ч на заседании диссертационного совета Д 212.289.06 при Уфимском государственном нефтяном техническом университете по адресу: 450062, Республика Башкортостан, Уфа, ул. Космонавтов, 1.

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

Автореферат разослан «25» ноября 2002года.

Ученый секретарь диссертационного совета

Самойлов Н.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Нефтяная промышленность в силу специфики своей деятельности является потенциально опасной для окружающей среды. Это обусловлено токсичностью добываемых углеводородов и веществ, применяемых в технологических процессах.

Одним из существенных источников загрязнения окружающей среды являются нефтешламы.

В процессе эксплуатации нефтяных месторождений неизбежно образование стойких водонефтяных эмульсий, свойства которых переменны во времени и зависят от множества факторов: газосодержания и обводненности продукции нефтяных скважин, минерализации пластовых вод, способа добычи, компонентного состава, физико-химических и коллоидно-химических свойств нефтей и их природных стабилизаторов, наличия частиц механических примесей и их состава, температуры и т.д. Устойчивость таких систем сильно возрастает при их длительном хранении в открытых амбарах и прудах. Происходит это вследствие «старения» эмульсий, уплотнения и упрочнения во времени бронирующих оболочек на каплях воды, испарения легких фракций, осмоления нефтепродуктов, увеличения механических примесей за счет атмосферной пыли и т.д.

Накопление нефтешламов при эксплуатации нефтяных месторождений происходит за счет:

- сбросов при подготовке нефти;
- сбросов при зачистке нефтяных резервуаров;
- нефтесодержащих промывочных жидкостей, используемых при производстве буровых работ;
- сбросов при испытании и капитальном ремонте скважин;
- аварийных разливов при добыче и транспортировке нефти.

Накопление и хранение нефтешламов осуществляется в открытых земляных резервуарах – нефтешламовых амбарах различной конструкции. Нефтешламовые амбары оказывают существенное влияние на окружающую среду – воздух, почву, воду, растительный и животный мир.

В связи с возрастающими требованиями к охране окружающей среды проблема утилизации нефтешламов и ликвидации нефтешламовых амбаров из года в год приобретает все большее значение.

Современные методы утилизации нефтешламов недостаточно технологичны, энергоемки и требуют значительных капитальных вложений, поэтому объемы утилизации отстают от объемов их образования, и к уже накопленным продолжают добавляться новые.

В нефтедобывающих регионах России и стран СНГ, а также на предприятиях нефтепереработки проблема создания высокоэффективных и экологически чистых технологий утилизации нефтешламов и ликвидации нефтешламовых амбаров весьма актуальна и требует оперативного решения.

Цель работы. Разработать комплексную технологию безотходной утилизации нефтешламов в промышленных условиях и ликвидации нефтешламовых амбаров.

В соответствии с целью исследований были поставлены следующие задачи:

- Выявить условия образования нефтешламов на месторождениях АНК «Башнефть» и изучить их физико-химические свойства.

- Определить характер и уровень воздействия содержащего нефтешламовых амбаров на атмосферный воздух, почву, подстилающие породы и подземные воды.

- Провести анализ существующих методов и технологий утилизации нефтешламов.

- Разработать технологию разрушения стойкой нефтяной эмульсии с использованием ультразвука в присутствии реагентов; технологическую схему установки утилизации стойких нефтяных эмульсий (нефтешламов с низким содержанием механических примесей).

- Разработать технологию деструкции нефти в почвах и грунтах с использованием биологических методов.

- Разработать технологическую схему полигона безотходной утилизации нефтешламов в промышленных условиях и ликвидации нефтешламовых амбаров.

- Провести эколого-экономическую оценку предложенных технологий утилизации нефтешламов.

Научная новизна работы. Впервые проведено комплексное исследование влияния нефтешламовых амбаров НГДУ «Туймазанефть» на окружающую среду – атмосферный воздух, почву и подземные воды. Показано, что содержание испаряющихся углеводородов в воздухе у функционирующих амбаров изменяется в пределах от 3,0 до 27 мг/м³ и от 0,1 до 3,0 мг/м³ у законсервированных. Валовый выброс нефтешламовых амбаров Туймазинского месторождения составляет 123 т углеводородов в год.

Выявлены основные закономерности распространения загрязняющих веществ из шламовых амбаров до глубины первого водоносного горизонта по времени до 10 лет. Установлено, что общепринятый способ гидроизоляции, "глиняный замок", не препятствует проникновению хлоридов и нефтепродуктов в верхние водоносные горизонты.

Выявлена закономерность распределения нефтяной эмульсии по возрастным слоям в амбарах АНК «Башнефть». Установлено, что в процессе хранения, за счет снижения содержания легких фракций и возрастания концентрации стабилизаторов, устойчивость эмульсии нефтешлама существенно увеличивается. Разработан способ разрушения стойкой нефтяной эмульсии нефтешламов методом ультразвукового воздействия. Экспериментально по-

добран режим воздействия на нефтешлам в растворе композиции реагентов (ПАВ –30%, диспергент – 80%), переводящий его из состояния устойчивой эмульсии в состояние инверсии фаз (температура – 40°C, частота – 15-30 кГц, соотношение воды и нефтяной фракции – 3:1, концентрация реагентов 0,003%, время воздействия – 1-5 мин). Исходя из установленных параметров разработана и запатентована принципиально новая технология.

Произведен анализ эффективности промышленных биологических препаратов для биодеструкции нефтешламов (донные осадки, нефтезагрязненные грунты) и предложена эффективная композиция биологических препаратов Деворойл, Бациспектин, Биотрин в соотношении 2:1:1. Установлено, что биологический процесс деструкции активно протекает при концентрации нефти в грунте не более 10%, что достигается внесением структурообразователей в виде перегноя, опилок, торфа.

Разработана технологическая схема полигона, включающая шламоприемник, гидроизолированный нефтешламовый амбар, установки отмыва, обессоливания и деэмульгирования, приготовления раствора биопрепаратов, площадки биологической деструкции нефти, впервые позволяющая осуществлять безотходную утилизацию нефтешламов на основе утилизации нефтешламов ультразвуковым методом с получением товарной нефти и биологической деструкцией нефти в донных осадках и нефтезагрязненных грунтах.

Основные защищаемые положения

1. Результаты оценки воздействия нефтешламов на окружающую среду.
2. Способ утилизации нефтешламов ультразвуковым воздействием в водном растворе реагентов (деэмульгатора и диспергента) с переводом их в эмульсию прямого типа, находящуюся в состоянии инверсии фаз.
3. Способ деструкции углеводородов в нефтешламах и рекультивации нефтезагрязненных почв с помощью комплекса физико-химических и микробиологических мероприятий, в том числе предварительного отмыва от соли и нефти, аэрации почвы, внесения структурообразователей, минеральных и органических удобрений, биологических препаратов в оптимальном сочетании и последовательности.
4. Комплексная технология утилизации нефтешламов в условиях полигонов.

Практическая значимость и реализация. На основании проведенных совместно с Институтом биологии УНЦ РАН исследований разработаны и внедрены руководящие документы: «Технологический регламент на процесс рекультивации промежуточных нефтешламовых амбаров» РД 39-00147275-031-97, «Учет образования и движения нефтешламов» РД 39-00147275-054-99, «Проведение рекультивации техногеннонарушенных земель при добыче нефти» РД 39-00147275-056-2000.

Результаты научных исследований легли в основу проектирования полигонов утилизации нефтешламов в НГДУ.

Разработана технологическая схема полигона безотходной утилизации нефтешламов и на ее основе разработаны: «Технологический регламент на проектирование типового участка для приема, хранения, подготовки к переработке и биологической очистке нефтешламов» в НГДУ «Туймазанефть» и «Арланнефть», «Технологический регламент на проектирование полигонов переработки и утилизации нефтешламов в НГДУ «Аксаковнефть», «Белкамнефть».

Разработаны проекты на рекультивацию техногеннонарушенных и загрязненных земель в НГДУ «Аксаковнефть», «Уфанефть», «Ишимбайнефть», «Туймазанефть».

Способы обработки нефтешламов и очистки почв от нефтяных загрязнений защищены патентами РФ № 2154515 МКИ С1 В 01 Д 17/05, № 2170149 МКИ С1 В 09 С 1/10.

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались на Российской конференции «Промышленные и бытовые отходы. Проблемы и решения», Уфа, 1996; конференции «Научно-технические проблемы топливно-энергетического комплекса Республики Башкортостан», Уфа, 1997; Международной конференции «Антропогенная деградация почвенного покрова и меры по ее предупреждению», Москва, 1998; научно-технической конференции «Современные проблемы естествознания на стыках наук», Уфа, 1998; Всероссийской научно-практической конференции «Отходы - 2000»; научно-практической конференции «Промышленная экология: проблемы и перспективы», Уфа, 2001.

Публикации. По результатам представленных в работе исследований опубликовано 26 работ, в том числе 1 обзор, 12 статей, 6 тезисов докладов, 5 руководящих документов и инструкций, получено 2 патента РФ. В диссертационной работе представлены результаты исследований, выполненных лично автором, под его руководством и при непосредственном участии в ДООО «Башнипинефть» совместно с Институтом биологии УНЦ РАН.

Объекты и методы исследований. Объектами исследований явились нефтяные шламы, образовавшиеся в промышленных условиях на предприятиях АНК «Башнефть», устойчивые нефтяные эмульсии, почвы и грунты, загрязненные нефтью.

Лабораторно-аналитические исследования проводились в соответствии с общепринятыми в нефтехимии, почвоведении и микробиологии методами.

Схемы лабораторных, модельных и полевых экспериментов приведены в соответствующих разделах работы.

Проведена статистическая обработка результатов.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 3 глав, выводов, списка литературы и приложений. Материал изложен на 156 с. машинописного текста, содержит 28 таблиц, 23 графика, рисунка, 169 библиографических ссылок.

Аналитический обзор литературы. В обзоре произведен анализ технологий, методов и установок утилизации нефтешламов, методов биологической очистки нефтезагрязненных грунтов, применяемые для этих целей биологические препараты и питательные добавки к ним. Рассмотрены условия разрушения стойких эмульсий.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

1. Образование нефтешламов при эксплуатации нефтяных месторождений, их свойства и воздействие на окружающую среду

Рассмотрены причины образования нефтешламов, представляющих собой устойчивые нефтяные эмульсии, не поддающиеся традиционным методам разрушения в условиях нефтяных промыслов и накапливаемые в нефтешламовых амбарах. На предприятиях АНК «Башнефть» накоплено около 180 тыс. м³ нефтешламов и ежегодно образуется около 6,5 тыс. м³ с тенденцией увеличения на 10% в год. (табл.1).

Таблица 1

Сведения о накоплении нефтешламов в АНК «Башнефть»

НГДУ	Кол. амбаров, шт.	Кол. шламо-накопителей, шт.	Объем нефтешламов, тыс.т	Объем образовавшихся нефтешламов, тыс.т		
				1998г.	1999г.	2000г.
Туймазанефть	25	-	107,786	0,81	0,82	0,94
Октябрьскнефть	3	-	44,35	0,245	0,41	0,48
Аксаковнефть	2	1	3,5	2,502	4,533	5,0 2
Арланнефть	2	1	1,5	0,288	0,06	0,86
Южарланнефть	-	1	0,25	0,095	0,1	0,15
Чекмагушнефть	1	1	14,55	0,076	0,82	1,2
Краснохолмскнефть	1	1	3,74	0,122	0,049	0,210
Уфанефть	6	1	7,152	0,146	0,248	0,252
Ишимбайнефть	4	-	1,955	0,003	0,003	0,1
ИТОГО Башнефть	44	6	184,783	4,278	5,862	9,212

Определена закономерность распределения нефтешламов в амбарах АНК «Башнефть» по слоям и их физико-химические свойства, в том числе:

- верхний слой, состоящий из нефтяной эмульсии с содержанием нефти 98-81 % (плавающий нефтешлам);

- слой воды минерализацией от 1,5 до 37,0 г/л, содержащий до 1 % нефти;
- придонный слой, содержащий до 65 % нефти;
- донный осадок, содержащий от 10 до 44 % нефти и от 32 до 58 % механических примесей, мощностью от 0,1 до 0,6 м ;
- загрязненный грунт (расположен ниже дна амбара) содержит до 8 % нефти с засолением хлоридного типа от очень слабой до сильной степени.

Установлено, что в зависимости от физико-химических свойств нефтешламов, сезонных температур и атмосферных осадков расположение и мощность плавающих водонефтяных слоев может меняться по временам года.

Верхний слой нефтешлама (плавающий слой) характеризуется следующими показателями:

- содержание нефти, %	81 - 98;
- плотность при 20 °С, кг/м ³	885 – 988;
- вязкость, мм ² /с - при 20 °С	12497 - 33,4;
- при 50 °С	2694 - 12,9;
- содержание, масс. доля, %:	
- асфальтены	14,1 - 3,9;
- смолы	44,0 - 9,5;
- парафины	9,1 - 3,1.

Анализ физико-химических свойств нефтешламов показывает, что если вновь образовавшиеся нефтешламы по фракционному составу приближаются к товарным нефтям, то с течением времени часть нефтяных фракций испаряется, увеличивается концентрация стабилизаторов, и нефтешлам переходит в состояние устойчивой эмульсии.

Нефтешламовые амбары оказывают негативное воздействие на окружающую среду - воздух, почву, подземные воды, растительный и животный мир.

Воздействие нефтешламовых амбаров на атмосферный воздух было исследовано как на отдельных амбарах, так и на группах амбаров НГДУ «Туймазанефть». Анализ проб воздуха показал отсутствие в них сероводорода и меркаптанов. Максимальное содержание углеводородов в газовой среде, отходящей от поверхности эксплуатируемых нефтешламовых амбаров, в теплое время года составляет: с наветренной стороны - 3 мг/м³, с подветренной – 27 мг/м³; законсервированных - с наветренной стороны – 0,1 мг/м³, с подветренной – 3 мг/м³.

Оценка валовых выбросов в атмосферу от нефтешламовых амбаров «Туймазинского» месторождения, произведенная расчетным методом, показала, что они составляют значительную величину - 123,22 т/ год.

Фильтруясь через стенки и дно амбаров, нефть и минерализованные воды загрязняют почву и водоносные горизонты. Для определения степени воздействия нефтешламовых амбаров на почву и подземные воды была раз-

работана методика, в соответствии с которой специально для этой цели в долине рек Ик и Дымка пробурено 14 скважин по двум профилям (рис.1).

Выбор расположения этих скважин обоснован тем, что в районе их дислокации ожидалось зафиксировать максимальную степень воздействия нефтешламовых амбаров на подземные воды, поскольку они расположены по

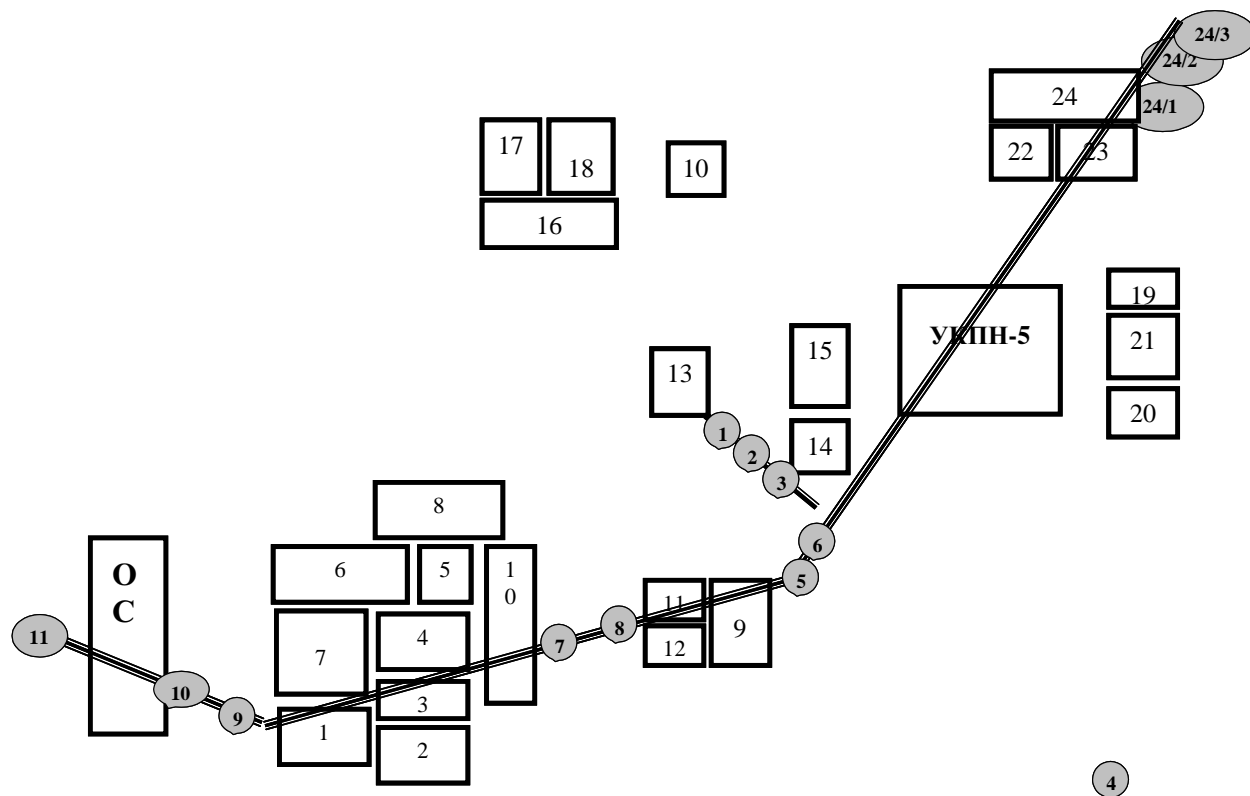


Рис. 1. Схема расположения наблюдательных скважин:

≡ - профиль 1-1, = - профиль 2-2, ⑦ - наблюдательные скважины, **О. С.** - очистные сооружения, **УКП** - установка подготовки нефти

направлению движения подземных вод от системы амбаров в сторону реки Ик. Система амбаров в этом направлении замыкается амбаром № 24.

Исследования в скважинах позволили определить характер проникновения загрязняющих веществ в нижележащие горизонты в зависимости от проницаемости пород. Это наиболее показательно для разреза скважины №6 (рис.2).

В почвенном слое концентрация загрязняющих веществ равномерно распределена по профилю скважины (0-20 см) и составляет 0,1% по нефти и 0,5% по хлоридам, ниже концентрация хлоридов резко возрастает до 4% (на глубине 40 см) и далее снижается до глубины 1600 см. Затем наблюдается постепенное увеличение с расширением конуса концентрации перед разгрузочным водоносным горизонтом. Концентрация нефтепродуктов изменяется аналогично. Объемы фильтрации минерализованной воды в водоносные горизонты составляют $0,05 \text{ м}^3/\text{м}^2$ в год.

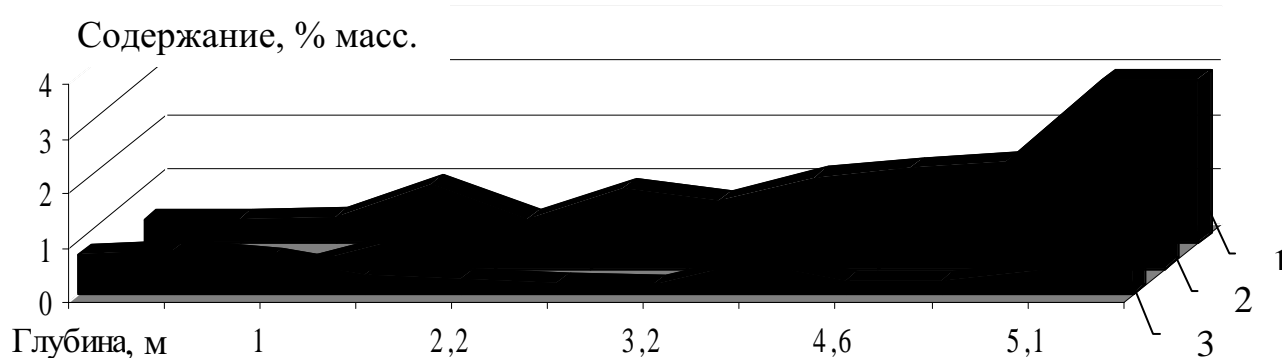


Рис. 2. Загрязнение почвы по разрезу скважины №6:
1 - сухой остаток, 2 – хлориды, 3 - нефтепродукты

Многолетние исследования влияния нефтешламowych амбаров на подземные воды и уточнение разреза аллювия в районе проводились по трем специально пробуренным и оборудованным для этих целей наблюдательным скважинам (№ 24/1, 24/2, 24/3), замыкающим профиль № 2. Исследования показали, что концентрация хлоридов в этих скважинах в период вывода из эксплуатации нефтешламowych амбаров (1992 год) начала резко снижаться и в 2001 году достигла 4000 мг/л против 24000 мг/л в период эксплуатации (рис.3).

Таким образом, проведенными исследованиями установлено, что при выводе из эксплуатации нефтешламowych амбаров их влияние на почвенные горизонты и подстилающие породы снижается в 5 раз, что связано с опреснением атмосферными осадками и периодической откачкой (во избежание

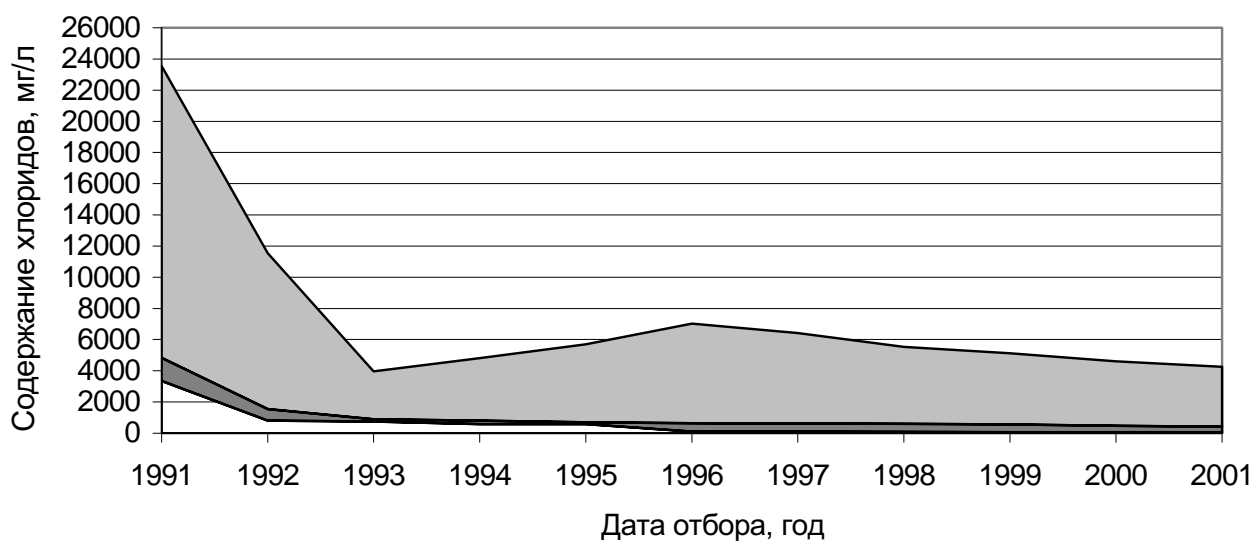


Рис.3. Изменение концентрации хлоридов в водах наблюдательных скважин: - скв. № 24/1, - скв. № 24/2, - скв. № 24/3

перелива) находящихся в них минерализованных вод, однако уровень загрязнения хлоридами даже через 10 лет остается высоким – более 400 мг/л.

2. Разработка безотходной технологии утилизации нефтешламов

Анализ существующих методов и технологий утилизации нефтешламов позволил их классифицировать по способу воздействия (табл.2) и пока-

Таблица 2

Классификация методов утилизации нефтешламов

Физические воздействия				Химические воздействия	
Тепловое	Кинетическое, в т.ч.	Электромагнитное волновое, электростатическое воздействие	Механическое	Снижение влияния стабилизаторов	Нейтрализация стабилизаторов, в т.ч.
Нагрев	Отстаивание	Электростатические поля	Перемешивание	Применение деэмульгаторов	Растворение стабилизаторов
	Разделение в поле центробежных сил	Применение ВЧ и СВЧ, электромагнитных колебаний	Использование гидродинамических эффектов	Применение диспергентов	Применение флокулянтов
		Применение ультразвуковых волн	Промывка в слое воды		Флотация
		Применение акустических волн	Фильтрация под давлением		
		Воздействие магнитным полем			
		Применение электростатических полей			

зал, что переработка нефтешлама в продукт, отвечающий по своим показателям (содержание воды и механических примесей) товарной нефти, возможен при двухступенчатом центрифугировании – когда основная часть эмульсии разрушается с помощью трехфазной центрифуги горизонтального типа. При этом вырабатывается нефтяная эмульсия с содержанием воды 2-5%. Последующее разрушение эмульсии происходит на центрифуге вертикального типа с доведением параметров до ГОСТа на товарную нефть (технология фирмы Альфа-Лаваль). Возможно также применение на второй ступени метода испарения воды в масляном теплообменнике (технология фирмы «Татойлгаз»). Применение данных технологий на практике показало необходимость предварительного снижения вязкости нефтешлама методом компаундирования его сырой или ловушечной нефтью. Однако даже при этих условиях не всегда достигается необходимое качество продукта при больших энергетических и материальных затратах, что приводит к накоплению больших объемов

нефтешламов и ставит задачу разработки новых безотходных технологий, позволяющих утилизировать как накопленный объем нефтешламов, так и вновь образующийся, а также обеспечивать их временное хранение с минимальным ущербом для окружающей среды.

Извлечение нефти из донных осадков экономически нецелесообразно в связи с высокими затратами и незначительным количеством нефтяной фазы – в среднем 5-8%. Для их утилизации рекомендуется применение биологического метода деструкции нефти, при котором микроорганизмы используют нефтяную фазу в качестве основного источника энергии, перерабатывая ее в вещества, не приносящие вреда окружающей среде.

Разработанная нами комплексная технология переработки нефтешламов методом ультразвукового разрушения эмульсии нефтешламов в растворе композиции реагентов с нейтрализацией нефти в образующихся отходах и донных осадках методом биологической деструкции углеводородов позволяет осуществить безотходную утилизацию нефтешламов и ликвидировать нефтешламовые амбары.

Разработка технологии разрушения стойкой нефтяной эмульсии нефтешламов

Исследования по разрушению стойкой нефтяной эмульсии нефтешламов проводились на лабораторной установке УУЗВ (установка ультразвукового воздействия) по следующей схеме: предварительно нагретый до 40 °С нефтешлам диспергируется в нагретой до 40 °С композиции реагентов, содержащей деэмульгатор (ПАВ) и диспергент, при следующих соотношениях ингредиентов, % масс.: ПАВ – 20-50, диспергент – 80-50. Процесс осуществляется путем введения нефтесодержащей эмульсии в 0,001-0,5 % водный раствор вышеупомянутой композиции при соотношении нефти к воде 1 : 3 и при ультразвуковом воздействии с частотой 15-30 кГц в течение 1-5 минут.

При диспергировании нефтешлама в водном растворе композиции стойкая эмульсия нефтешлама преобразуется в нестойкую эмульсию. Развитая межфазная поверхность под воздействием диспергента ускоряет указанный процесс и делает возможным перевод механических примесей в водную фазу; вновь образованная эмульсия переходит в состояние инверсии фаз.

Проведение процесса разделения эмульсии при ультразвуковом воздействии позволяет усилить процессы диспергирования нефти в воде и разрушения бронирующих оболочек нефтяной фазы за счет передачи энергии излучателя водонефтяной системе, выделения энергии на границе нефть – вода и усиления степени воздействия реагентов.

Для определения наиболее эффективного соотношения реагентов в водном растворе был проведен эксперимент по разрушению эмульсии при различных концентрациях диспергента (ДН-75) в композиции с деэмульгаторами. Результаты исследований приведены в табл. 3.

Из проведенных исследований следует, что наилучшим соотношением реагентов является композиция, включающая 70% диспергента и 30% деэмульгатора.

Состав нефтяной эмульсии до и после обработки ультразвуком

Композиция, в соотношении, % масс.	Состав фракции нефтяной эмульсии, % масс.					
	Исходный			После обработки		
	вода	мех. при- меси	нефть	вода	мех. при- меси	нефть
Д	53,7	1,67	44,63	2,14	1,05	96,81
Д-20, Дс-80				1,17	0,29	98,54
Д-50, Дс-50				0,85	0,15	99,00
Д-30, Дс-70				0,74	0,13	99,13
Д	11,5	12,3	76,2	5,12	8,6	86,28
Д-20, Дс-80				1,75	0,86	97,39
Д-50, Дс-50				1,15	0,17	98,32
Д-30, Дс-70				1,14	0,47	98,39
Д	1,00	1,6	97,4	1,65	0,73	98,62
Д-20, Дс-80				0,60	0,12	99,28
Д-50, Дс-50				0,58	0,06	99,36
Д-30, Дс-70				0,50	0,05	99,45
Д	1.5	1.4	97.1	1,2	0,86	97,94
Д-20, Дс-80				1,0	0,16	98,84
Д-50, Дс-50				0,94	0,10	98,96
Д-30, Дс-70				0,5	0,04	99,46

Д - деэмульгатор, Дс – диспергент

Проведенная серия опытов по определению эффективной концентрации реагентов в диапазоне 0,1-0,001% показывает, наибольший эффект достигается при концентрации реагентов 0,003% с последующим отстоем при температуре 40 °С. На графике (рис. 4) отражена зависимость остаточного содержания воды в эмульсии, которая показывает, что лучшие показания достигнуты при концентрации реагентов 0,003%. При нагреве вода отделяется более полно (кривая 2), чем без подогрева (кривая 1).

Таким образом, оптимальными условиями разрушения эмульсии является ультразвуковое воздействие в 0,003 % растворе композиции реагента, включающего диспергент - 70% и деэмульгатор - 30% при соотношении нефть : вода 1:3 при 40 °С.

Разработка технологической схемы установки переработки нефтешлама методом ультразвукового воздействия

Основой процесса утилизации является ультразвуковое диспергирование нефтешлама в водном растворе реагентов, позволяющее осуществлять процесс с минимальными затратами. Установка производительностью 4м³/ч (рис.5) работает следующим образом. В проточную ультразвуковую

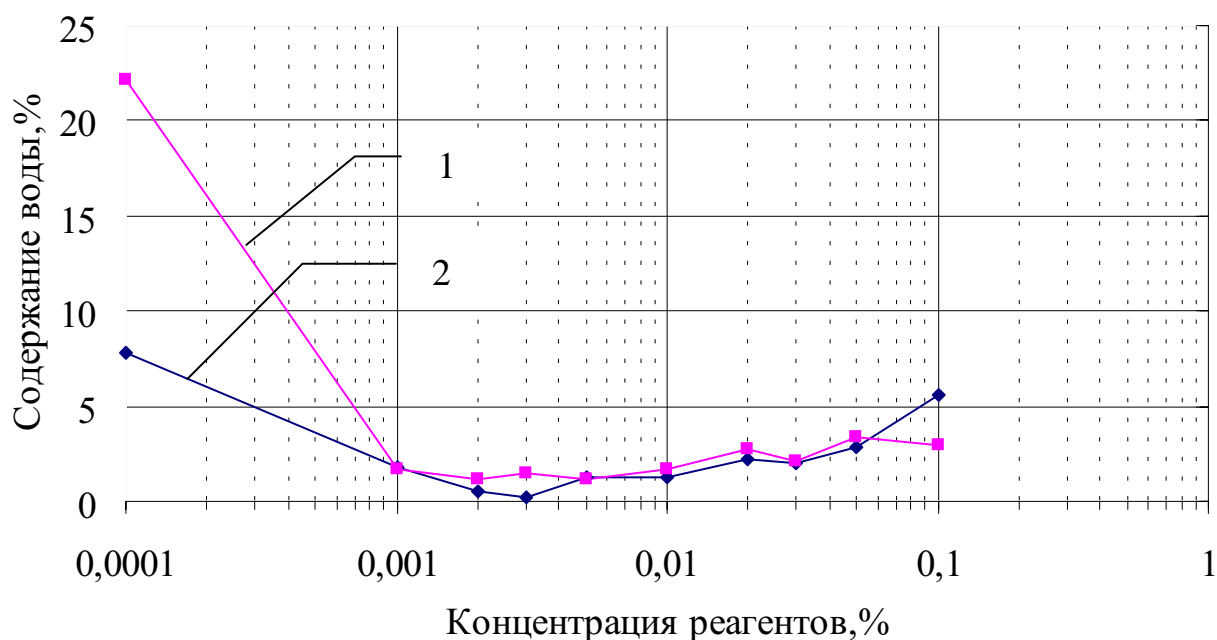


Рис. 4. Влияние концентрации реагентов на остаточное содержание воды в эмульсии: 1 - при 20 °С, 2 – при 40 °С

ванну 1 подаются нефтешлам и вода. Подача нефтешлама осуществляется винтовым насосом. Подача нагретой до 50-70°С воды осуществляется через теплообменник 8 с расходом до 12 м³/ч. Время ультразвукового воздействия регулируется шибберной задвижкой 2, через которую обработанный нефтешлам сбрасывается в емкость отстоя. Поддержание уровня пульпы в ультразвуковой ванне на уровне не менее 500 мм (для соблюдения режима работы магнитострикторов) обеспечивается задвижками 9 и 10 и регистрируется уровнемерами. Дозирование реагентов осуществляется самотечными дозиметрами. Установленный режим дозирования обеспечивается применением дозирующего устройства поплавкового типа и заданной вязкостью реагента, доводимой до требуемых параметров 20-25 сСт в реагентных емкостях 5, 6 путем разбавления его водой с помощью насоса 4. Прошедшая обработку нефтешламовая эмульсия направляется на отстой и далее отделившаяся нефтяная фракция откачивается в товарные резервуары.

Разработанная технология позволяет вырабатывать товарную нефть, отвечающую требованиям ГОСТ Р 51858-2002.

Разработка технологии деструкции нефтешламов биологическим методом

Проведены лабораторные и полевые исследования эффективности промышленных биологических препаратов при деструкции нефтяной фазы нефтешламов, влияния ее количества на скорость деструкции и снижения этого влияния путем внесения различных структурообразователей, определения

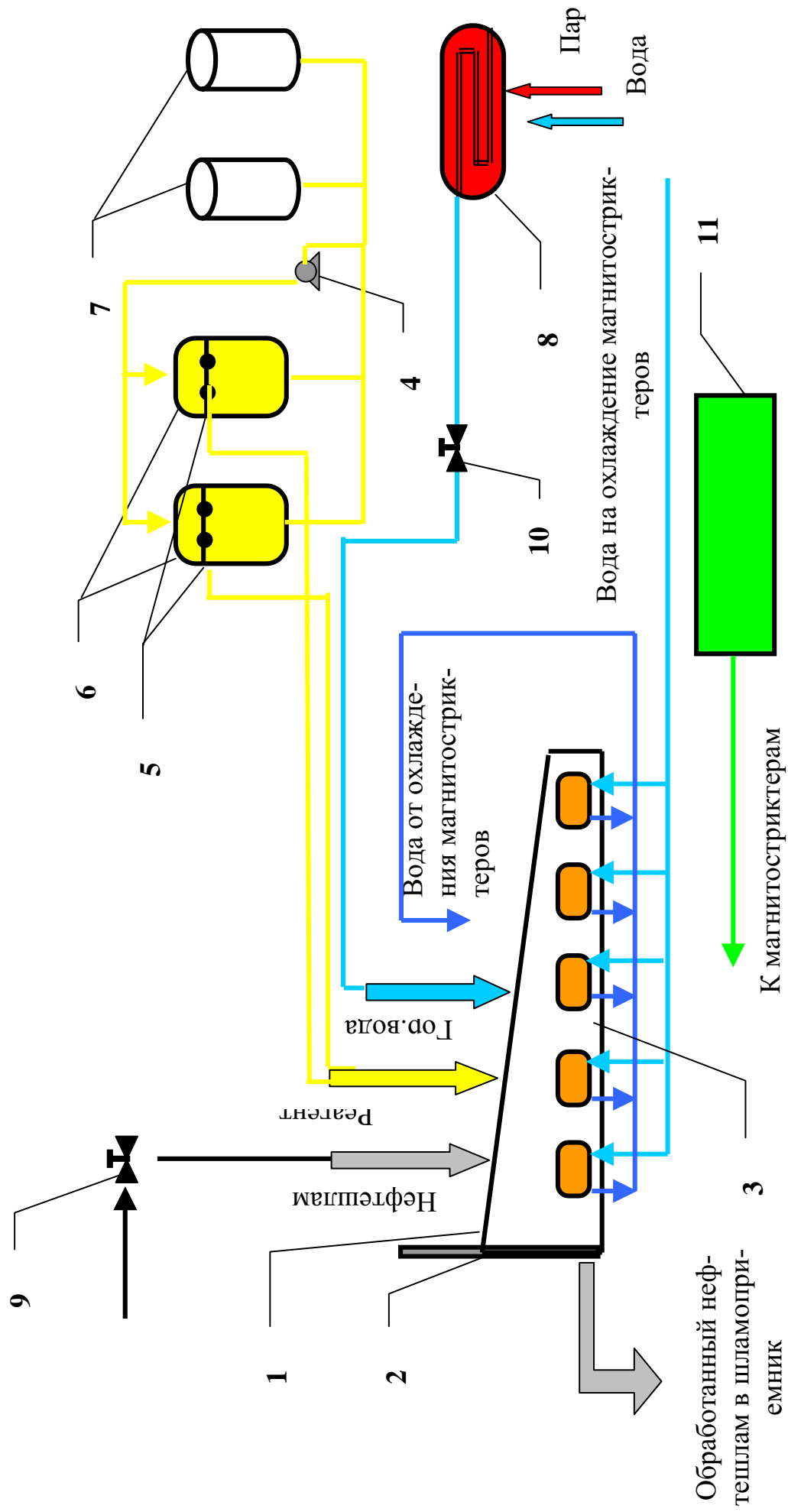


Рис.5. Технологическая схема установки ультразвуковой утилизации нефтешлама методом ультразвукового воздействия:

1 - ультразвуковая ванна, 2 - шибёрная задвижка, 3 - магнитострикционные излучатели, 4 - насос, 5 - устройство дозирования реагентов, 6 - расходные емкости для реагентов, 7 - емкости реагентов, 8 - теплообменники, 9,10 - регулировочные задвижки, 11 - блок ультразвуковых генераторов

эффективности применения биостимуляторов и периодичности их внесения.

Определение эффективности биологической деструкции нефтешламов в лабораторных условиях

Было заложено два опыта. Опыт 1 заложен с целью выявления влияния концентрации в нефтешламе нефтяной фазы на степень развития микроорганизмов, эффективность обеспечения этих условий внесением структурообразователей (опилки, навоз) при обработке промышленным биопрепаратом Деворойл и эффективности применения промышленного препарата Биотрин в качестве биостимулятора.

Инкубация продолжалась 110 суток. Результаты эксперимента показали, что при снижении содержания нефтяной фазы менее 10% происходит интенсификация микробиологических процессов и ферментативной активности, что подтверждается разложением на 50-52 % нефти, в то время как при 20 % - на 38-42 %. Эффективность биостимуляторов также выше при меньшей дозе нефти. От двух до трех раз повышается эффективность при внесении Биотрина и более чем втрое – навоза и опилок.

Опыт 2 заложен с целью сравнительной оценки эффективности различных биопрепаратов (Деворойл, Бациспектин, Микромицет) и биостимуляторов (Биотрина, навоза) для деструкции нефтешлама при загрязнении им почвы и изучения изменения биологических, агрохимических и физико-химических свойств почвы в процессе ее рекультивации.

Инкубация продолжалась 240 суток. Анализ численности изученных групп микроорганизмов по вариантам опыта показал, что положительное влияние всех испытанных биопрепаратов, добавки Биотрина и навоза проявилось уже через сутки после их внесения и сохранялось в большей или меньшей степени на протяжении всего периода инкубации. Наиболее устойчивое увеличение численности микроорганизмов наблюдалось при внесении Деворойла и Бациспектина при добавлении Биотрина и навоза, а максимальное - на фоне опилок в варианте с Бациспектином и двукратным внесением Биотрина.

При применении в качестве структурообразователя серой лесной почвы в смеси увеличивается содержание органического углерода ($C_{орг.}$), как косвенного показателя ферментативной активности, с 2,5-3,0 до 15-20 %. В процессе деструкции нефтешлама наблюдается последовательное снижение $C_{орг.}$ по всем вариантам опыта, причем там, где вместо опилок внесен навоз, этот процесс более выражен.

По мере снижения содержания общего углерода в почве возрастает его подвижность, что связано с трансформацией углерода микроорганизмами и в некоторой степени со снижением гидрофобности почвы. Так, если в начале инкубации содержание подвижного углерода составляло 0,2-0,6 %, то через 8 месяцев - 1,0-2,5%, причем максимальные величины отмечаются в вариантах с внесением биопрепаратов совместно с Биотрином.

Изменение физико-химических свойств почв выражалось в последовательном снижении актуальной и обменной кислотности, увеличении содержания поглощенных катионов, с преобладанием кальция. Во всех вариантах опыта рН

водной и солевой вытяжек близки по абсолютной величине, что характерно для загрязненных почв с нарушенным кислотно-щелочным балансом.

Эмиссия CO_2 из почвы является суммарным показателем биологической активности почвы, поэтому ее интенсивность в значительной степени следует за изменением общей численности микроорганизмов. По всем вариантам опыта «дыхание» в 2-4 раза выше контроля, за исключением варианта с Микромицетом без питательных добавок.

Анализ токсичности почвы по жизнеспособности Коллембол показал отрицательную зависимость продолжительности их жизни от содержания нефти в почве. Наиболее благоприятные условия создаются в варианте с применением Биотрина на фоне Бациспецина. Тестирование методом посева семян кресс - салата показало аналогичные результаты; всхожесть семян по этим вариантам составила 64 и 71 % соответственно.

Испытание технологии биологической деструкции нефти в полевых условиях

Для испытаний был выбран участок пашни площадью 1 га, загрязненный в результате порыва нефтепровода Шушнур - Кутерем в феврале 1998 года вблизи деревни Шушнур.

В процессе ликвидации аварии с поверхности участка загрязненный снег с нефтью был вывезен на полигон. Исследования загрязненного участка показали проникновение нефти на глубину более 60 см - до материнских пород, сложенных глинами и суглинками. По степени загрязнения характеризуется как очень сильное с содержанием нефтепродуктов до 18% с линзовидными включениями не поглощенной почвой нефти. Солевое загрязнение отсутствовало в связи с низкой обводненностью нефти.

Для ликвидации линз «свободной» нефти было принято решение о завозе торфа в объеме 20% из расчета загрязненности на глубину 60 см. С целью усреднения загрязнения и аэрации почвы была произведена ее вспашка на глубину 40 см.

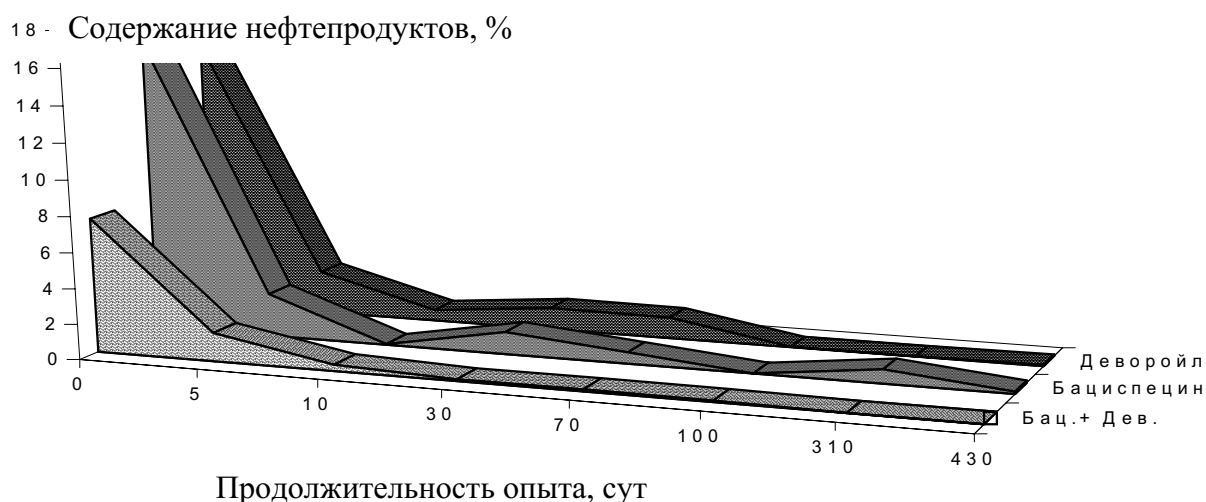


Рис. 6. Динамика деструкции нефти

Биологическая обработка производилась суспензией, состоящей из биопрепарата, Биотрина и Диаммофоса. В качестве биопрепарата использовались Деворойл и Бациспектин.

На 30-е сутки содержание нефти снизилось с 17 до 1,3-0,1% (рис. 6). На 60 % территории участка наблюдались всходы трав. В конце вегетационного периода, благодаря повторной обработке раствором биологического препарата и активизации аборигенной микрофлоры (на 70-е сутки), содержание нефти на всем участке не превышало допустимой нормы (0,1%). Продолжалось успешное развитие травостоя в местах, где ранее были всходы, и отмечались всходы на остальной территории. Это позволило сделать вывод об успешном завершении испытаний.

Эксперимент показал эффективность применения композиции биопрепаратов Деворойл и Бациспектин при стимуляции Биотрином, использования торфа в качестве структурообразователя.

Разработка технологической схемы полигона утилизации нефтешламов

Исходя из поставленной задачи – отдельной утилизации нефтешламов с низким (нефтяная эмульсия) и высоким (донные отложения, нефтезагрязненные грунты) содержанием механических примесей, ее решение предлагается осуществлять в условиях специализированного полигона, позволяющего применять отдельные технологии.

Полигон утилизации нефтешламов (рис. 7) предназначен для сбора, временного хранения, подготовки к утилизации и утилизации нефтешламов.

На полигоне осуществляется полный цикл утилизации. Образовавшийся (накопленный) в промысловых условиях нефтешлам поступает в шламоприемник через приемное устройство, отделяющее крупные механические включения (более 11мм) для обеспечения работы насосного оборудования. В шламоприемнике производится предварительное частичное разделение фаз – стойкой эмульсии, механических примесей и воды. Эмульсия и вода перекачиваются в нефтешламовый амбар, а отделившиеся механические примеси предварительно отмываются непосредственно в шламоприемнике или, при необходимости, дополнительно на установке отмыва и обессоливания. Предварительно очищенные механические примеси поступают на полигон биологической очистки в секцию обезвоживания и далее в карты биологической очистки. Нефтешлам с низким содержанием механических примесей из нефтешламового амбара через сырьевой резервуар, где происходит его усреднение и нагрев до температуры 40 °С, подается на установку переработки и далее через специальную секцию шламоприемника в товарные резервуары. В шламоприемнике происходит отделение механических примесей. В товарных резервуарах при температуре 40 °С протекает процесс инверсии фаз с отделением нефтяной фазы. Нефтешлам перерабатывается с получением товарной нефти, содержащей до 0,5 % остаточной воды и до 0,05 % механических примесей. Твердые отходы с установки обезвреживаются биологическим ме-

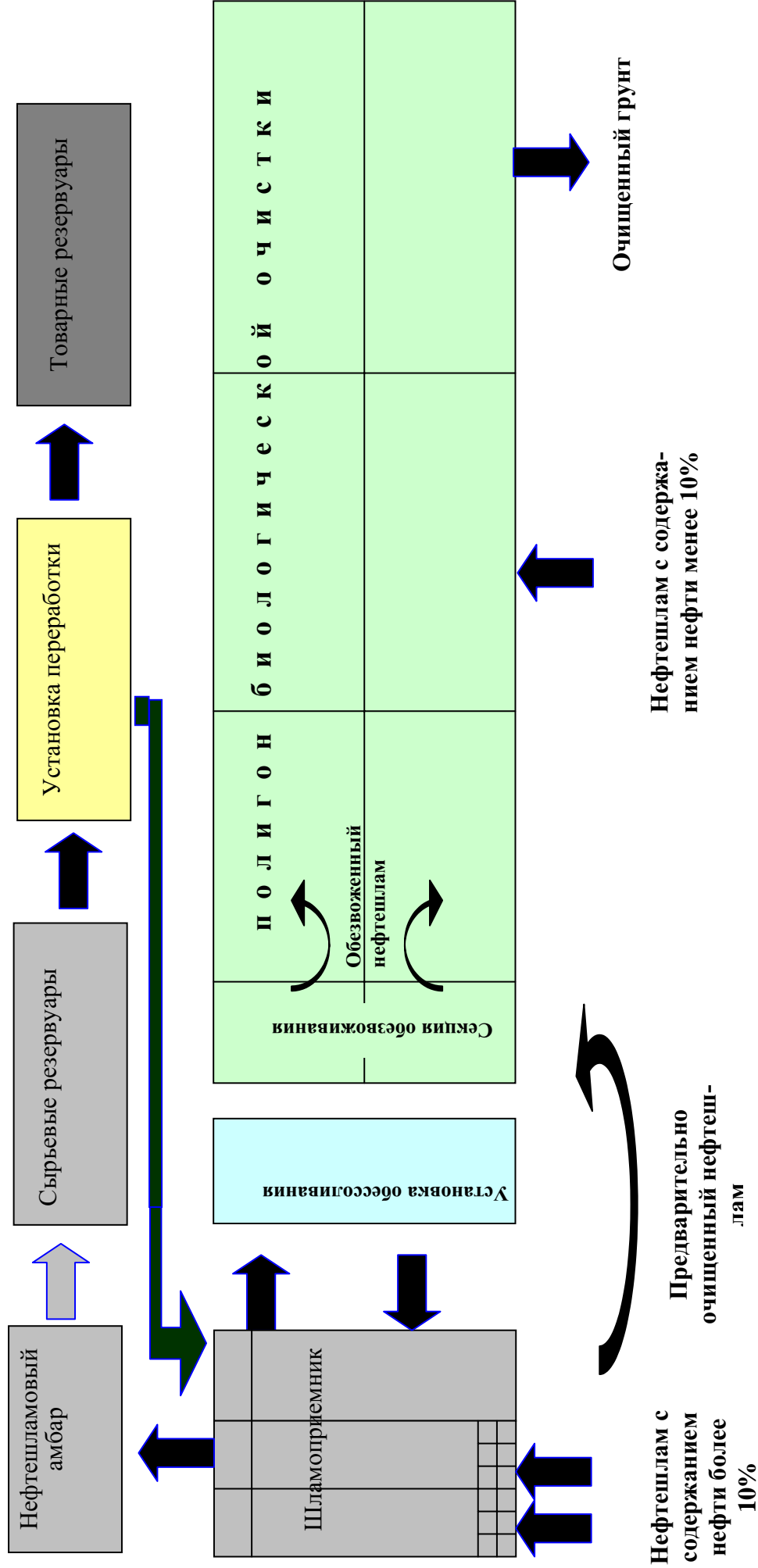


Рис. 7. Технологическая схема полигона утилизации нефтешламов

тодом. При не обеспечении условий очистки по содержанию солей (0,03%) на полигоне предусмотрен процесс промывки солей или их нейтрализации методом гипсования.

Разработка технологии поэтапной ликвидации промышленных нефтешламовых амбаров

Осуществляется с целью снижения влияния промышленных нефтешламовых амбаров на окружающую среду и концентрации нефтешламов на месте их утилизации. Согласно предложенной схеме, их ликвидация осуществляется путем перемещения нефтешламов в специальный нефтешламовый амбар полигона, выполненный в соответствии с современными требованиями охраны окружающей среды в следующей последовательности. В первую очередь удаляется плавающая фракция нефтешлама, расположенная над слоем воды, затем удаляется вода. Оставшийся донный ил, содержащий до 10% нефтяной фракции, очищается биологическим методом по разработанной технологии.

3. Эколого - экономическая оценка эффективности внедрения результатов исследований

В главе представлен расчет предотвращенного экологического ущерба при утилизации нефтешлама за счет предотвращения воздействия на водные ресурсы, атмосферу, почву и сокращения накопленных отходов, составляющего около 60 млн. руб. Произведена экономическая оценка утилизации нефтешламов с использованием установок 4 фирм в сравнении с разработанной установкой ультразвукового воздействия (УУЗВ). Анализ показывает преимущество разработанной технологии (табл.5).

Таблица 5

Технико - экономические показатели установок переработки шлама

Показатели	Наименование установки				
	MAG	СЕПС-IV	TWJ	Ал.- Лав.	УУЗВ
1. Объём переработки шлама, м ³	21600	18720	13824	10500	12672
2. Кап. Вложения, тыс. руб.	72774	61214	57168	178074	42474
3. Объём получаемой нефти, тыс. тн	9,8	8,20	5,30	8,64	8,87
4. Выручка от реализации продукции, тыс.руб.	26603	22260	14387	31813	32660
5. Эксплуатационные затраты, тыс. руб.	16597,2	15655,5	14816,8	23460,0	16883,2
6. Снижение платы за загрязнение окружающей среды, тыс. руб.	11 794	10 221	7 548	5 733	6 919
7. Чистая прибыль, тыс.руб.	13217	9981	3476	7101	14380
8. Срок окупаемости, лет	12,3	20	-	16,1	4,3
9. Внутренняя норма рентабельности, %	5,5	1,1	-	3,2	30,1
10. NPV, млн.руб.	-19,5	-30,4	-66,1	-70,3	53,4

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Установлено, что нефтешламы, сконцентрированные в амбарах, оказывают негативное воздействие на окружающую среду. Валовый выброс от нефтешламовых амбаров Туймазинского месторождения в атмосферу составляет 123 т углеводородов в год. Способ гидроизоляции типа "глиняный замок" не препятствует проникновению хлоридов и нефтепродуктов в верхние водоносные горизонты. Уровень засоления подстилающих водоносных горизонтов даже через 10 лет остается высоким – более 400 мг/л.

2. Показано, что в результате длительного накопления нефтешламов в амбарах и под воздействием внешних условий происходит их расслоение на плавающий эмульсионный слой, содержащий 81-98% нефти, минерализованную воду и донные осадки, содержащие 10-44% нефти. В зависимости от сроков хранения нефтешламов изменяется их фракционный состав и, соответственно, плотность (от 885 до 988 кг/м³) и вязкость (от 33,4 до 12497 мм²/с при 20°С).

3. Показана эффективность утилизации нефтешламов методом ультразвукового воздействия с получением товарной нефти. Установлено, что при воздействии ультразвука на нефтешлам в водном растворе композиции реагентов происходит его разрушение, стойкая эмульсия переходит в неустойчивое состояние "инверсии фаз", дисперсионная среда и дисперсная фаза разделяются. Определены условия осуществления процесса - композиция реагентов (ПАВ – 30%, диспергент – 70%), температура – 40°С, частота воздействия – 15-30 кГц, соотношение воды и нефтяной фракции – 3:1, концентрация реагентов - 0,003%, время воздействия – 1-5 мин. Технология утилизации нефтешлама методом ультразвукового воздействия защищена патентом РФ № 2154515 МКИ С1 В 01 Д 17/05.

4. Установлено, что метод биологической деструкции нефти в донных осадках и грунтах эффективен при концентрации нефтяной фракции до 10%. Это условие достигается внесением структурообразователей (навоз, опилки, торф, перегной). Предложена эффективная композиция биологических препаратов Деворойл, Бациспектин, Биотрин в соотношении 2:1:1. На технологический процесс получен патент РФ № 2170149 МКИ С1 В 09 С 1/10.

5. Разработанная технологическая схема полигона утилизации нефтешламов, включающая прием нефтешламов, их предварительное разделение на нефть, воду и механические примеси, с частичным отмывом донных осадков, временное хранение, переработку нефтяной фракции в товарную нефть и биологическую деструкцию остаточных нефтепродуктов, позволяет получать товарную нефть и ликвидировать промысловые нефтешламовые амбары с возвратом занимаемых площадей в хозяйственный оборот.

6. Рентабельность разработанной технологии комплексной утилизации нефтешламов более двух раз выше известных (Англия, США, Германия, Швеция) и составляет 30,1% при сроке окупаемости 4,3 года. Предотвращенный эколого-экономический ущерб оценивается около 60 млн.руб./год.

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНЫ В ПУБЛИКАЦИЯХ:

1. Душин П.А., Сагитова З.Г., Ахатова Г.А., Фердман В.М. Методика по контролю за состоянием почв на объектах предприятий нефтяной промышленности. – Уфа: Башнипинефть, 1989 - 40 с.
2. Баширов В.В., Бриль Д.М., Харламов Г.П., Фердман В.М., Тухбатуллин Р.Г. Характеристика нефтешламовых амбаров и их влияние на окружающую среду // Экспресс-информ. Сер. 12. Защита от коррозии и охрана окружающей среды; Вып.10. - М., 1992. - С.15-26.
3. Баширов В.В., Бриль Д.М., Харламов Г.П., Фердман В.М., Тухбатуллин Р.Г. Технологический процесс обезвоживания и ликвидации нефтешламовых амбаров//Экспресс-информ. Сер. 13. Защита от коррозии и охрана окружающей среды; Вып. II. – М.,1992. - С.16-28.
4. Баширов В.В., Бриль Д.М., Харламов Г.П., Фердман В.М., Тухбатуллин Р.Г. Техника и технология поэтапного удаления и переработки нефтешламов// Защита от коррозии и охрана окружающей среды. – М.: ВНИИОЭНГ, 1992. 140 с.
5. Баширов В.В., Бриль Д.М., Харламов Г.П., Фердман В.М., Тухбатуллин Р.Г. Сжигание нефтешламов// Защита от коррозии и охрана окружающей среды. – 1994. - № 11-12. - С. 4-9.
6. Минигазимов Н.С., Зайнуллин Х.Н., Фердман В.М. Пути решения проблемы утилизации нефтесодержащих шламов в Республике Башкортостан// Промышленные и бытовые отходы: Матер. Всерос. науч-практ. конф. - Уфа, 1996. –Ч. 1. – С. 153-158.
7. Валеев М.Д., Бриль Д.М. Фердман В.М, Баймухаметов Д.С. Современные методы переработки амбарных нефтешламов// Научно-технические проблемы топливно-энергетического комплекса Республики Башкортостан: Матер. конф. - Уфа, 1997. - С. 121-133.
8. Габбасова И.М., Калимуллин А.А., Хазиев Ф.Х., Фердман В.М. Сулейманов Р.Р., Галимзянова Н.Ф., Бойко Т.Ф. Безотходная технология переработки нефтяных шламов//Современные проблемы естествознания на стыках наук: Матер. науч-практ. конф. - Уфа, 1998. - Т.2. - С.183-186.
9. Валеев М.Д., Бриль Д.М., Фердман В.М., Габбасова И.М., Сулейманов Р.Р. Применение биологического метода рекультивации почв при нефтяных загрязнениях// Проблемы освоения нефтяных месторождений Башкортостана: Тр./Башнипинефть. - Уфа, 1998. - С.136-137.
10. Сулейманов Р.Р., Габбасова И.М., Хазиев Ф.Х. Фердман В.М. Система мероприятий по рекультивации нефтезагрязненной серой лесной почвы//Антропогенная деградация почвенного покрова и меры ее предупреждения: Тез. докл. Всерос. конф. – М., 1998. - С. 119-121.
11. Бриль Д.М., Фердман В.М., Габбасова И.М., Сулейманов Р.Р., Иманова Р.Н.РД 39-00147275-031-97 Технологический регламент на процесс ре-

культивации промежуточных нефтешламовых амбаров. – Уфа: Башнипинефть, 1998. - 32 с.

12. Валеев М.Д., Герасимова М.Г., Фердман В.М., Пелешак А.М., Сидорович В.М. Влияние нефтешламовых амбаров на окружающую среду// Тр./ Башнипинефть; Вып. 99. - Уфа, 1999. - С. 237-241.

13. Фердман В.М., Иманаева Р.Н. Анализ физико-химического состава нефтесодержащих амбарных нефтешламов и почвенных загрязнений// Тр./ Башнипинефть. – Уфа, 1999. - С. 148-149.

14. Бриль Д.М., Фердман В.М., Нуриахметова Ф.Б., Иманаева Р.Н., Ахмеров Р.М., Погорелов О.В., Касимов А.А., Гареев Э.А. РД 39-00147275-054-99 Учет образования и движения нефтешламов. – Уфа: Башнипинефть, 1999. - 30 с.

15. Сулейманов Р.Р., Габбасова И.М., Хазиев Ф.Х., Фердман В.М. Биологическая рекультивация серой лесной почвы, загрязненной товарной нефтью// Башк. Экол. Вестник. – 2000. - № 2. - С. 30-31.

16. Валеев М.Д., Фердман В.М., Алексеев О.В., Габбасова И.М., Сулейманов Р.Р., Ситдииков Р.Н., Минигазимов Н.С., Зайнуллин Х.Н. Испытание биологического метода рекультивации нефтезагрязненных земель// Отходы 2000: Матер. Второй Всерос. науч.-практ. конф. - Уфа, 2000. – Ч. III. - С. 74-80.

17. Валеев М.Д., Бриль Д.М., Фердман В.М., Сулейманов Р.Р., Иманаева Р.Н. Технология ускоренной биологической очистки нефтезагрязненных почв// Тр./ Башнипинефть; Вып. 103. – Уфа, 2000. - С. 237-241.

18. Бриль Д.М., Байков У.М., Фердман В.М., Пелешак А. М., Иманаева Р.Н., Габбасова И.М., Чураев Н., Мелентьев А.И. Галимзянова Н.Ф., Бойко Т.Ф., Сулейманов Р.Р., Хакимов В.Ю. РД 39-00147275-056-2000 Проведение рекультивации техногеннонарушенных земель при добыче нефти. – Уфа: Башнипинефть, 2000. - 102 с.

19. Габбасова И.М., Сулейманов Р.Р., Хазиев Ф.Х., Фердман В.М. Биоремедиация серой лесной почвы при ликвидации последствий аварии на нефтепроводе// Башк. Экол. Вестник. – 2001.-№1. - С. 21-26.

20. Габбасова И.М., Сулейманов Р.Р., Хазиев Ф.Х., Фердман В.М., Галимзянова Н.Ф., Ханисламова Г.М. Рекультивация серой лесной почвы, загрязненной нефтяным шламом// Нефтяное хозяйство. – 2001. - №7. - С. 81-84.

21. Гареев Р.К., Беясова И.А., Фердман В.М., Гайсарова Н.Х. Нетканые материалы – на службу экологии// Промышленная экология: проблемы и перспективы: Матер. науч.-практ. конф. - Уфа, 2001. - С. 267-270.

22. Низамов К.Р., Фердман В.М. Временный регламент на технологический процесс «Очистка почвы и водоемов на основе применения биологического препарата «Деворойл». – Уфа: Башнипинефть, 2001. 10 с.

23. Гатауллина Э.М., Котова Т.П., Баймухаметов Д.С., Фердман В.М. Применение биологических методов обработки и обезвреживания нефтесодержащих отходов// Роль региональной отраслевой науки в развитии нефтедобывающей отрасли. – Уфа: Башнипинефть, 2002. - С. 130-131.

24. Пат. РФ, МКИ С1 В 01 Д 17/05. Способ обработки нефтешламов/ Е.Н. Сафонов, А.А. Калимуллин, Д.М. Бриль, В.М. Фердман, Р.М. Тухтеев. - № 2154515; Заявлено 01.06.99. - Бюл. № 23.

25. Пат. РФ, МКИ С1 В 09 С 1/10. Способ очистки почвы от нефтяных загрязнений/ И.М. Габбасова, А.А. Калимуллин, Ф.Х. Хазиев, Р.Р. Сулейманов, В.М. Фердман, Т.Ф. Бойко, Н.Ф. Галимзянова, Р.М. Тухтеев. – № 2170149; Заявлено 21.08.00. – Бюл. № 19.

26. Заявка на патент. Способ обработки нефтяных шламов/ И.М. Габбасова, А.А. Калимуллин, Ф.Х. Хазиев, Р.Р. Сулейманов, В.М. Фердман, Т.Ф. Бойко, Н.Ф. Галимзянова, Р.М. Тухтеев.- Заявка № 2000128521.