

СОСТАВ И СВОЙСТВА НЕФТЯНЫХ ШЛАМОВ

Остаповец Б. А., студент группы ОПИускз-15, ГОУ ВПО «ДонНТУ».

Корчевский А. Н., руководитель НИРС, доцент, к.т.н., ГОУ ВПО «ДонНТУ».

В результате производственной деятельности при добыче, транспортировке и переработке нефти-сырца образуются нефтешламы, которые постоянно накапливаются. При всем многообразии характеристик различных нефтяных отходов в самом общем виде все нефтешламы могут быть разделены на три основные группы в соответствии с условиями их образования – грунтовые, придонные и резервуарного типа. Первые образуются в результате проливов нефтепродуктов на почву в процессе производственных операций, либо при аварийных ситуациях. Придонные шламы образуются при оседании нефтеразливов на дне водоемов, а нефтешламы резервуарного типа – при хранении и перевозке нефтепродуктов в ёмкостях разной конструкции.

Химический состав нефтяных шламов.

В наиболее упрощенном виде нефтешламы представляют собой многокомпонентные устойчивые агрегативные физико-химические системы, состоящие главным образом, из нефтепродуктов, воды и минеральных добавок (песок, глина, окислы металлов и т.д.). Главной причиной образования резервуарных нефтешламов является физико-химическое взаимодействие нефтепродуктов в объеме конкретного нефтеприемного устройства с влагой, кислородом воздуха и механическими примесями, а также с материалом стенок резервуара. В результате таких процессов происходит частичное окисление исходных нефтепродуктов с образованием смолоподобных соединений и ржавление стенок резервуара. Попутно попадание в объём нефтепродукта влаги и механических загрязнений приводит к образованию водно-масляных эмульсий и минеральных дисперсий. Поскольку любой шлам образуется в результате взаимодействия с конкретной по своим условиям окружающей средой и в течение определенного промежутка времени, одинаковых по составу

и физико-химическим характеристикам шламов в природе не бывает. 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 %, твёрдые 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 °С до +80°С. Температура вспышки лежит в диапазоне от 35 до 120 °С.

В качестве конкретного примера можно привести результаты анализа массовой проверки чистоты и технического состояния резервуаров автозаправочных станций г. Москвы, проведенной в конце 1997 г. Анализ показал, что основу механических примесей составляют окислы железа (ржавчина) – 50–80 % с включением кварцевого песка и смолистых отложений. Механические примеси содержатся в природных отложениях в 85 % обследованных резервуаров, а вода – в 60 %.

При попадании воды в объем нефтепродуктов происходит образование устойчивых эмульсий типа вода-масло, стабилизация которых обуславливается 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. Многочисленные исследования указывают на существование прямой связи между устойчивостью эмульсии и концентрацией природных стабилизаторов

на границе раздела фаз. 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 свежееобразованного 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 достигать 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 жидковязких 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.

В настоящее время переработка нефтешламов с целью их обезвреживания и утилизации может производиться по нескольким направлениям. Шламы, если они содержат около 30 % нефтепродуктов, имеют теплоту сгорания 13–21 МДж/кг (3000–5000 ккал/кг), соизмеримую с теплотой для антрацита и каменного угля и большую теплоты сгорания для бурого угля. Данное обстоятельство используется в некоторых способах обезвреживания. Например, применяется обработка шламов в шлаковом расплаве, при котором углеводородная часть шлама полностью сгорает, окисляясь до углекислого газа и воды. Возможным является применение пиролиза, в результате чего получают до 10 % газообразных продуктов (большая часть их может быть утилизирована в качестве топлива), до 30 % нефтяного конденсата (который может быть переработан в нефтепродукты или использован как топливо) и около 50 % порошкообразного продукта, уже не содержащего нефтепродуктов. Пока же самым распространенным видом утилизации нефтешламов является их сжигание в специальных печах. Выделяющаяся при сгорании тепловая энергия используется по назначению, а зола не содержит вредных компонентов.

Другим направлением обезвреживания нефтесодержащих отходов является использование биотехнологических методов, основанных на ферментативной обработке углеводов, входящих в состав нефтешламов.

Список источников:

1. Тимонин А.С. Инженерно-экологический справочник. Т. 3. – Калуга: Издательство Н. Бочкаревой, 2003. – 1024 с.
2. Гринин А.С., Новиков В.Н. Промышленные и бытовые отходы: Хранение, утилизация, переработка. – М.: ФАИР-ПРЕСС, 2002. – 336 с.
3. Абросимов А.А. Экология переработки углеводородных систем. – М.: Химия, 2002. – 608 с.