

проблемы в процессе производства, а также наметить планы по разработке мероприятий

по их устранению и оптимизации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Технологический регламент производства вспенивающегося полистирола.
2. Вспенивающийся полистирол: сайт Neftegaz.ru. [Электронный ресурс]. 3 января

2009 г. URL: [https://neftegaz.ru/science/ petrochemistry/332446-vspenivayushchiysyapolistirol/](https://neftegaz.ru/science/petrochemistry/332446-vspenivayushchiysyapolistirol/) (дата обращения 9 ноября 2023).

УДК 665.6

Кузора Игорь Евгеньевич,
к.т.н., доцент кафедры «Химическая технология топлива»,
ФГБОУ ВО «Ангарский государственный технический университет»,
e-mail: chemtehnol@angtu.ru
Симонова Елена Валерьевна,
соискатель кафедры «Химическая технология топлива»,
ФГБОУ ВО «Ангарский государственный технический университет»,
e-mail: simonovaev2023@mail.ru

КЛАССИФИКАЦИЯ НЕФТЕСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ И ПОДБОР МЕТОДОВ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ

Kuzora I.E., Simonova E.V.

CLASSIFICATION OF OILY WASTE AND SELECTION OF METHODS OF ITS PROCESSING

Аннотация. Проведена систематизация источников образования нефтесодержащих отходов на нефтеперерабатывающем предприятии. Изучены физико-химические и химмотологические характеристики нефтешламов различной технологической природы. Исследованы варианты переработки донных отложений нефтяных резервуаров с получением топливных композиций и светлых дистиллятных нефтепродуктов.

Ключевые слова: нефтесодержащие отходы, нефтешлам, донные отложения, топливные композиции, термодеструкция, бензин, дизельная фракция.

Abstract. The systematization of the sources of formation of oil-containing waste at the refinery has been carried out. The physicochemical and chemmotological characteristics of oil sludge of various technological nature have been studied. The variants of processing bottom sediments of oil tanks with the production of fuel compositions and light distillate petroleum products are investigated.

Keywords: oily-wastes, oil sludge, bottom sediments, fuel compositions, thermal degradation, gasoline, diesel fraction.

Актуальной экологической проблемой остается обращение с накопленными и вновь образующимися в производстве опасными отходами. Многообразие видов отходов, нестабильность их составов и свойств, широкий диапазон объема образования обуславливает сложность решения проблемы их обезвреживания или квалифицированной переработки [1].

В целом по России остается проблема переработки ранее накопленных отходов с химических и нефтехимических производств. Одним из основных современных путей решения проблемы обращения с отходами

является разработка и внедрение технологий по переработке отходов с получением товарной продукции [2].

Общее количество ежегодно образующихся нефтешламов по предприятиям нефтяной отрасли России составляет, по мнению некоторых ученых, около 500 тыс. тонн, а ресурсы этих отходов, находящихся в земляных амбарах, оцениваются в 4,5 млн. тонн. Проблема утилизации или ликвидации нефтесодержащих отходов, как правило, является сложной технической задачей. На сегодняшний день имеется много практических разработок по технологии

утилизации нефтяных шламов [3], но лишь незначительная часть из них показала свою эффективность в промышленных масштабах.

Таким образом, целью данной работы является разработка вариантов ресурсосберегающих технологий переработки нефтесодержащих отходов, обеспечивающие снижение негативного воздействия на экосистему региона.

Для достижения поставленной цели определены следующие задачи:

- проанализировать и изучить состав, физико-химические свойства нефтешламов различной технологической природы, образующиеся на типовом нефтеперерабатывающем предприятии;

- подобрать способы и технологические решения переработки нефтешламов для возвращения обратно в цикл производства.

Главным объектом исследования являлись нефтешламы нефтеперерабатывающего предприятия: донные отложения сырьевых нефтяных резервуаров; нефтешламы очистных сооружений, образующиеся при очистке промышленных стоков различного происхождения.

Для оценки исследуемых показателей качества проб применялись стандартизированные методы и приборы.

Инвентаризация источников образования нефтешламов и нефтесодержащих отходов типового нефтеперерабатывающего предприятия показала целесообразность разделения их на три группы:

1. Возобновляемые – постоянно образующиеся в результате: эксплуатации и последующей зачистки трубопроводов, резервуаров, технологического оборудования; выполнения специфических технологических операций на некоторых производствах (например, при переработке тяжелых нефтяных остатков на установке замедленного коксования); ликвидации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов.

2. Невозобновляемые – накопленные в ходе деятельности предприятия.

3. Нефтешламы очистных сооружений — образуются при очистке промышленных стоков различного происхождения.

В таблице 1 представлен состав нефтешламов, отобранных на территории типового нефтеперерабатывающего предприятия. Из данной таблицы видно, что химический состав нефтешламов зависит от его происхождения, специфики производства. Процент-

ное соотношение составляющих любого нефтешлама всегда варьируется в широких пределах, поэтому вопрос их квалифицированной переработки требует индивидуального подхода.

Таблица 1 – Состав нефтешламов

Образец	Содержание, % масс.		
	вода	механические примеси	углеводороды
Невозобновляемые нефтешламы (из шламонакопителей)	10-30	30-50	10-25
Нефтешлам очистных сооружений	25-80	10-30	20-58
Возобновляемые нефтешламы (донные отложения резервуаров)			
Нефтяные резервуары	0-10	0,1-3,0	87-98
Мазутные резервуары	0-20	1-10	50-84

В ходе исследований определено, что в нефтешламах, образующих при хранении сырой нефти в резервуарах – донные отложения (ДОНР), содержится большое количество углеводородной части, что подчеркивает необходимость их возврата в ресурсооборот.

Характеристика нефтешламов водоочистных сооружений показывает, что, в первую очередь, необходимо исследовать возможность применения и переработки нефтешламов данного типа в процессах и продуктах, где не предъявляются жесткие требования по содержанию воды, механических примесей.

Нефтешламы из шламонакопителей содержат в своём составе углеводородную часть, представляющую собой в основном тяжелые фракции нефти. По составу и свойствам органическая часть нефтешлама приближена к тяжелым нефтяным остаткам. Оценивая содержание основных групп углеводородов в органической части нефтешламов, видно, что для нее характерно повышенное содержание смол и асфальтенов, тяжелых ароматических и парафиновых углеводородов, высокая плотность, что является следствием воздействия на нефтешламы климатических факторов. Установлено, что в

процессе длительного хранения происходит изменение фракционного состава углеводородной части нефтешлама – уменьшается содержание легколетучих фракций и увеличивается содержание высококипящих фракций из-за образования сложных молекул с высоким содержанием смолисто-асфальтеновых групп.

Комплексный подход к процессам переработки нефтесодержащих отходов имеет первостепенное значение. Наиболее целесообразной представляется комплексная утилизация - переработка нефтесодержащих отходов с максимальным учетом свойств и использованием всех составляющих, в результате которой отходы становятся сырьем, реагентами или наполнителями в процессе производства продукции или участвуют в переработке других отходов.

Для проведения испытаний был произведен отбор проб ДОНР. Результаты испытаний ДОНР представлены в таблице 2. Установлено, что ДОНР имеют высокую плотность при достаточно низком содержании серы. Оценивая содержание основных групп углеводородов в органической части ДОНР, видно, что преобладающими группами являются углеводороды парафинового и ароматического ряда, при этом отмечается достаточно высокая доля асфальто-смолистых веществ. ДОНР также характеризуется высоким содержанием различных металлов, что видимо связано с осаждением из нефти тяжелых металлоорганических соединений, а также различных неорганических примесей.

Таблица 2 – Физико-химические характеристики нефтешламов - ДОНР

Показатели качества	Значение показателя
Массовая доля механических примесей, %	2,1
Массовая доля воды, %	отс.
Плотность при 20°C, кг/м ³	941,5
Теплота сгорания (низшая) в пересчете на сухое топливо, кДж/кг	40281
Массовая доля общей серы, %	0,5
Массовая доля углерода, %	84,2
Массовая доля водорода, %	12,2
Массовая концентрация металлов, ppm:	
алюминий	1009
кремний	3443

натрий	196
ванадий	20
железо	3769
Групповой состав, % масс.:	
насыщенные углеводороды	62,2
ароматические углеводороды	15,1
смолы	7,6
асфальтены	3,1

Спецификой ДОНР является отсутствие или низкое содержание воды и высокая величина теплоты сгорания, что позволяет подобрать оптимальные варианты для их переработки в производстве.

На первом этапе были проведены исследования по стабилизации дисперсной системы нефтешлама. В качестве стабилизаторов для последующего получения топливных композиций использовали продукты вторичной переработки нефти, а также побочные продукты нефтехимии: легкие и тяжелые газойли каталитического крекинга (ЛГКК, ТГКК) и замедленного коксования (ЛГЗК, ТГЗК), тяжелую смолу пиролиза (ТСП) и экстракты селективной очистки масел (ЭСОМ). Для определения стабильности дисперсных систем на механической мешалке готовили смеси нефтешлама и стабилизатора с содержанием нефтешлама от 10 до 50 % масс., компоненты предварительно нагревали до 75°C. Данные смеси оставляли на 10 суток, по истечении времени была отмечена стабильность смесей с ТГЗК, ЛГЗК, ТСП и ЭСОМ без какого-либо расслаивания. При приготовлении смесей с продуктами каталитического крекинга наблюдается их нестабильность. Далее топливную композицию для котельных топлив получали компаундированием компонентов (ДОНР в смеси со стабилизатором), предварительно нагретых до 60-80 °С, с мазутом топочным 100 путем перемешивания при указанной температуре до устойчивой эмульсии в течении 20-30 мин в соотношении 1:9.

Данные, приведенные в таблице 3, показывают, что при введении в топочный мазут стабилизированных ДОНР увеличивается теплотворная способность топливной композиции, существенного изменения значений по другим показателям не выявлено.

На основании проведенных исследований предложена технология и схема установки по вовлечению нефтешлама в топочный мазут (рис. 1).

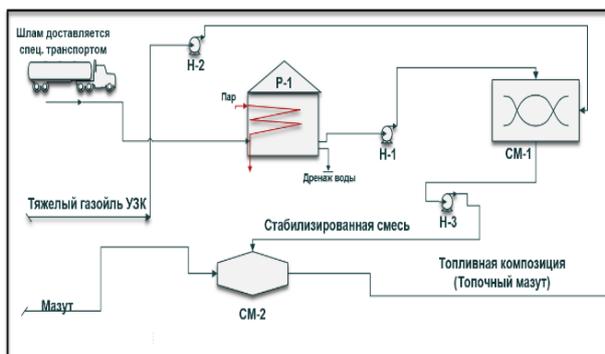


Рис. 1 – Принципиальная технологическая схема установки вовлечения эмульсионного шлама в топочный мазут

ДОНР предлагается доставлять специализированным автотранспортом и выгружать в приёмный бункер, с последующим нагревом водяным паром. ДОНР при температуре 60-80 плавятся (переходят в жидкое состояние), при термоотстаивании из них отделяется вода. Далее ДОНР поступают на смешение со стабилизатором ТГЗК в смеситель-дезинтегратор СМ-1, в котором образуется устойчивая мелкодисперсная эмульсия. Далее стабилизированный компонент в заданном соотношении направляют на смешение с топочным мазутом в смеситель СМ-2 для получения топливной композиции.

Таблица 3 – Химмотологические характеристики мазута топочного 100 при вовлечении донных отложений нефтяных резервуаров

Показатели качества	Норма по ГОСТ 10585 [4]	Состав топливной композиции						
		100 % об. Б*	10% об. СС**, 90 % об. Б					
			ТГЗК	ТГКК	ЛГЗК	ЛГКК	ТСП	ЭСОМ
Плотность при 20 °С, кг/м ³	не норм.	947,1	944,2	944,5	931,7	954	952,7	941,7
Массовая доля воды, %	не более 1,0	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.
Массовая доля механических примесей, %	не более 1,0	0,1	0,04	0,03	0,03	0,04	0,02	0,05
Температура застывания, °С	не выше 25	25	22	23	22	24	24	21
Температура вспышки в открытом тигле, °С	не ниже 110	192	194	194	195	187	185	226
Теплота сгорания (низшая) в пересчете на сухое топливо, кДж/кг	не менее 40530	41001	41309	41284	41310	41025	41298	41311

* Б (База) - мазут топочный 100

**СС – стабилизированная смесь (нефтешлам + стабилизатор)

С учётом наличия значительного содержания тяжёлых насыщенных, ароматических углеводородов и смол в нефтешламах из нефтяных резервуаров, одним из наиболее перспективных направлений переработки является организация процесса их термодеструкции с получением максимального выхода светлых дистиллятных нефтепродуктов.

Разработка способов и технических решений по увеличению объёма выхода светлых фракции при переработке нефтешламов с помощью термодеструктивных процессов представляет значительный научный и практический интерес.

При проведении исследований ДОНР подвергали стабилизации, поскольку при дальнейшей технической реализации процесса термодеструкции необходимо предотвра-

тить нежелательное выпадение асфальтенов из дисперсной фазы за счет снижения содержания ароматических углеводородов в дисперсионной среде [5]. В дальнейшем это приводит к их осаждению на поверхности змеевиков в печах и, соответственно, к повышенному коксообразованию [6]. Для решения данной проблемы предлагается использовать стабилизатор, в качестве дополнительного растворяющегося реагента. В качестве стабилизатора были исследованы продукты вторичной переработки нефти и нефтехимии, которые использовали для стабилизации топливных композиций. Оптимальным вариантом из предложенных образцов показал тяжелый газойль замедленного коксования, так как это единственный образец, у которого по истечении долгого време-

ни после смешения с ДОНР сохранялась стабильность дисперсной системы без какого-либо расслаивания и выпадения коллоидных структур.

С целью оценки влияния стабилизатора на продукты термодеструкции ДОНР был проведен ряд опытов по термодеструкции как исходных ДОНР, так смесей ДОНР со стабилизатором (в соотношении 70/30).

Условно испытания можно разделить на два этапа:

– на первом этапе проводилось обезвоживание ДОНР или стабилизированной смеси и удаление фракций, выкипающих до 360°C;

– второй этап заключался в проведении непосредственно термической деструкции при высокотемпературном воздействии на остаток $\geq 360^\circ\text{C}$.

По результатам серии опытов с учетом воспроизводимости полученных данных – средняя температура деструкции углеводородов находилась в диапазоне температур 380-425°C.

Главной задачей экспериментов было поддержание требуемой температуры и недопущение закоксованности куба. Процесс прекращали, когда в кубовом остатке оставалась не более 10 % от всей массы исходного сырья, и наблюдалось падение температуры паров. Для определения потенциала светлых фракций суммарные продукты термодеструкции были разделены на фракции методом атмосферной и вакуумной ректификации в лабораторных условиях [7]. Изменение фракционного состава исходного нефтешлама - ДОНР после воздействия высоких температур представлено в таблицах 3, 4.

Оценивая фракционный состав углеводородной части исходного нефтешлама и полученных продуктов термодеструкции, необходимо отметить значительное увеличение содержание фракций, выкипающих до 360°C: в 4 раза в случае ДОНР и в 3,7 раз в случае стабилизированных ДОНР.

Из полученных продуктов термодеструкции ДОНР и стабилизированных ДОНР были выделены и проанализированы, бензиновая и дизельная фракции и остаток (таблицы 5-7). По внешнему виду продукты термической деструкции представляют собой жидкость от светло-желтого до темно-коричневого цвета с разной вязкостью. Отмечено, что фракция, выкипающая выше 360°C, представляет собой парафинистую

часть, которая при комнатных температурах застывает.

Таблица 3 – Фракционный состав углеводородной части ДОНР до и после термодеструкции (без использования стабилизатора)

Показатели качества	До термодеструкции	После термодеструкции
Фракционный состав, °C: – температура начала кипения	268	154
– 10 % об. перегоняется при температуре	332	179
– 50 % об. перегоняется при температуре	447	329
– температура конца кипения	535	492
– выход до 360°C, % об.	17	68

Таблица 4 – Фракционный состав углеводородной части ДОНР до и после термодеструкции (с использованием стабилизатора)

Показатели качества	До термодеструкции	После термодеструкции
Фракционный состав, °C: – температура начала кипения	249	164
– 10 % об. перегоняется при температуре	352	185
– 50 % об. перегоняется при температуре	439	358
– температура конца кипения	516	428
– выход до 360°C, % об.	14	52

Таблица 5 – Физико-химические характеристики бензиновой фр. НК-180°C, полученной при ректификации продуктов термодеструкции ДОНР

Показатели качества	Без стабилизатора	Со стабилизатором
Плотность при 15°C, г/см ³	0,745	0,763
Массовая доля серы, %	0,20	0,21

Таблица 6 – Физико-химические характеристики дизельной фр. 180-360°C, полученной при ректификации продуктов термодеструкции ДОНР

Показатели качества	Без стабилизатора	Со стабилизатором
1	2	3
Плотность при 15°C, г/см ³	0,840	0,862
Групповой состав, % масс.: парафины	68	54,5
ароматические углеводороды	28,2	37,0
полярные (1) углеводороды	3,8	5,2
полярные (2) углеводороды	менее 0,3	менее 0,3
Массовая доля серы, %	0,49	0,62
Йодное число, г I ₂ /100 г пр.	39	35
Анилиновая точка, °C	66,2	61,8
Кинематическая вязкость при 40°C, мм ² /с	2,78	3,28
Фракционный состав, °C:		
– температура начала кипения	193	211
– 10% перегоняется при температуре	233	244
– 50% перегоняется при температуре	266	272
– 90% перегоняется при температуре	289	293
– температура конца кипения	359	364
Массовая доля полициклических ароматических углеводородов, %	12,1	13,5

Во всех фракциях, выделенных из продуктов термодеструкции ДОНР, отмечается увеличение плотности, содержания серы и ароматических углеводородов при вводе стабилизатора, что объясняется свойствами ТГЗК. При этом данное изменение качества фракций не критично, с учетом имеющихся на любом НПЗ гидрогенизационных процессов по очистке дистиллятных продуктов от нежелательных примесей.

Таблица 7 – Физико-химические характеристики остаточной фракции, полученной при ректификации продуктов термодеструкции ДОНР

Показатели качества	Без стабилизатора	Со стабилизатором
Плотность при 15°C, г/см ³	0,869	0,920
Массовая доля серы, %	0,58	0,76
Кинематическая вязкость при 100°C, мм ² /с	2,52	3,35
Температура застывания, °C	26	38
Температура сгорания, кДж/кг	42474	41739

Несмотря на то, что термодеструкция исходных ДОНР приносит более высокий выход светлых нефтепродуктов и их лучшее качество, следует помнить о том, что техническая реализация данного процесса потребует ввода стабилизирующего компонента ввиду низкой коллоидной стабильности ДОНР и высокого содержания в них механических примесей. На наш взгляд, реализация процесса термодеструкции ДОНР в промышленных масштабах, даже со стабилизатором, достаточно проблематична ввиду отсутствия оборудования, способного обеспечить длительный непрерывный процесс крекинга таких неустойчивых коллоидных систем. При этом осложняется процесс будет тем, что невозможно обеспечить стабильное качество ДОНР, в первую очередь, из-за изменения состава и качества поставляемой на переработку нефти.

Для промышленной реализации перспективно рассмотрение использования ДОНР в качестве компонента смесового сырья для уже имеющихся на нефтеперерабатывающих предприятиях крупнотоннажных установок термодеструктивных процессов, таких как установки замедленного коксования и термокрекинга. Наличие на нефтеперерабатывающем предприятии установки замедленного коксования нефтяных остатков, позволяет рассматривать вариант проведения процесса термодеструкции любых нефтешламов, путем их вовлечения в первичное или вторичное сырье с использованием в качестве стабилизатора ТГЗК.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хурамшина Л.В. Нефтешламы: образование, безопасная переработка, использование. – У.: Монография, 2006. – 256 с.
2. Миннигазимов И.Н., Файзуллин А.Ф. Пути решения экологических проблем на предприятиях транспорта нефти и нефтепродуктов // Нефтепереработка и нефтехимия - 2005: Материалы международной науч. практ. конф. – У: ГУП ИНХП РБ, 2005. – 350 с.
3. Ручкина О.И. Экологические технологии: обзор основных направлений использования нефтеотходов в качестве вторичного сырья // Инженерная экология. – 2004. – № 1. – С. 35-59.
4. ГОСТ 10585 - 2013. Топлива нефтяное. Мазут. Технические условия. – Введ. 2015-01-01. – М: ОАО «ВНИИ НП», 2015. – 11 с.
5. Голубев, Е.В. Переработка нефтесодержащих отходов в едином производственном цикле// Альтернативная энергетика и экология. – 2012. – № 10. – С. 112-115.
6. Сафиулина А.Г, Хуснутдинов И.Ш. Моделирование полупромышленной установки по утилизации жидких нефтяных отходов термомеханическим методом // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2013. – № 7. – С. 269-270.
7. ASTM D 1160. Стандартный метод перегонки нефтепродуктов при пониженном давлении.

УДК 665.6

Кузора Игорь Евгеньевич,

*к.т.н., доцент кафедры «Химическая технология топлива»,
ФГБОУ ВО «Ангарский государственный технический университет»,
e-mail: chemtechnol@angtu.ru*

Симонова Елена Валерьевна,

*соискатель кафедры «Химическая технология топлива»,
ФГБОУ ВО «Ангарский государственный технический университет»,
e-mail: simonovaev2023@mail.ru*

**ПЕРЕРАБОТКА НЕФТЕСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ НА УСТАНОВКЕ
ЗАМЕДЛЕННОГО КОКСОВАНИЯ**

Kuzora I.E., Simonova E.V.

PROCESSING OF OIL-CONTAINING WASTE AT A DELAYED COKING PLANT

Аннотация. Исследованы варианты переработки нефтешлама на установке замедленного коксования с целью получения светлых дистиллятных нефтепродуктов. Проведено моделирование процесса, предложена схема вовлечения нефтешлама на установку.

Ключевые слова: нефтешлам, донные отложения, установка замедленного коксования, термодеструкция, бензин, дизельная фракция.

Abstract. The variants of oil sludge processing at a delayed coking plant in order to obtain light distillate petroleum products are investigated. A simulation of the process was carried out, a scheme for involving oil sludge in the installation was proposed.

Keywords: oil sludge, bottom sediments, delayed combustion plant, thermal degradation, gasoline, diesel fraction.

Данная статья является продолжением цикла работ по разработке технологических решений по переработке нефтесодержащих отходов, образующихся на предприятиях нефтепереработки, в частности нефтешлама – донных отложений нефтяных резервуаров (ДОНР) [1-3].

С учётом наличия значительного содержания тяжёлых насыщенных, ароматических углеводородов и смол в нефтешламах из нефтяных резервуаров, одним из наиболее перспективных направлений переработки является организация процесса их термодеструкции с