

*А. С. Федорів¹, Т. Б. Качала², А. В. Пукіш³**¹Науково-дослідний і проектний інститут ПАТ „Укрнафта”,**²Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу,**³ПАТ „Укрнафта”*

ЗНЕШКОДЖЕННЯ ТА УТИЛІЗАЦІЯ НАФТОШЛАМІВ, ЩО УТВОРИЛИСЯ В ПРОЦЕСАХ ВИДОБУВАННЯ ТА ПІДГОТОВКИ НАФТИ

В статті проведено літературний огляд методів утилізації нафтовмісних відходів, що утворюються в результаті технологічних процесів видобування та підготовки нафти, аварійних розливів вуглеводнів, тощо. Тривале зберігання відходів у місцях їх видалення може спричинити до потрапляння нафтопродуктів у ґрунти та підземні води. Встановлено основні напрямки та тенденції сучасних способів утилізації нафтошламів, а саме: фізичних (розділення в полі відцентрових сил), фізико-хімічних (механічне роділення та реагентне оброблення відходів), термічних (спалювання, низькотемпературний піроліз), біотермічних (розкладання нафтошламу під впливом спеціальних мікроорганізмів). Вирішальним чинником, який буде визначати напрямки знешкодження та утилізацію нафтошламів є їхній склад і фізико-хімічні властивості. Найбільш економічно вигідною є переробка так званих «легких» нафтошламів, що плавають на поверхні води. Виявлено основні проблеми під час перероблення нафтовмісних відходів (неоднорідність якісного і кількісного складу відходів в місцях їх зберігання). Оцінено потенційний негативний вплив вуглеводнів у випадку їх потрапляння до компонентів довкілля. Проведено відбирання проб та визначення фізико-хімічних властивостей нафтовмісних відходів (густина, вміст механічних домішок, води). Запропоновано принципову технологічну схему знешкодження нафтошламів в залежності від їх фізико-хімічних властивостей. Запропонована технологічна схема дозволяє раціонально вибрати метод утилізації та ефективно знешкоджувати небезпечні відходи з отриманням товарних продуктів (нафта, піролізна нафта, напівкокс) та нетоксичної ґрунтосуміші. Запропоновано шляхи подальшого використання отриманих речовин.

Ключові слова: знешкодження, утилізація, нафтошлам, видобування, підготовка нафти

Вступ. Процеси видобування та підготовки нафти супроводжуються утворенням значної кількості нафтовмісних відходів. На даний час на більшості нафтогазодобувних підприємств відсутня ефективна технологія знешкодження та утилізації таких відходів. Тим більше така технологія була відсутня і в минулому, що сприяло накопиченню значної кількості нафтовмісних відходів у шламосховищах. Переважна більшість шламосховищ, які збудовані в минулому не відповідають сучасним вимогам безпечної експлуатації, які ставляться до такого роду об'єктів. В шламонакопичувачах нафтошлами можуть зберігатися протягом кількох десятків років. Все це створює значну потенційну загрозу забруднення атмосферного повітря, ґрунтів, підземних вод, що підтверджується результатами досліджень наведеними у роботі [1].

Огляд літературних джерел. У роботі [2] запропоновано використання нафтошламів у виробництві портландцементу. Встановлено, що введення 5 мас. % відходів газопереробки у сировинну суміш при випалі портландцементу дозволяє знизити робочу температуру випалу клінкеру на 200 °С без погіршення основних характеристик цементу. При цьому зростає час тужавіння бетону.

У роботі [3] проведено класифікацію способів знешкодження нафтовмісних відходів. Зокрема авторами виділено хімічний біологічний і термічний способи знешкодження. При цьому найбільшого поширення набув хімічний спосіб знешкодження. Автори зазначають, що значну перспективу має використання нафтовмісних відходів під час виробництва будівельних матеріалів.

Вченими [4] проведено аналіз способів утилізації нафтовмісних відходів, серед яких виділено екстракцію розчинником, ультразвукову обробку, центрифугування, оброблення поверхнево-активними речовинами, спалювання, заморожування, піроліз, мікрохвильове оброблення, електрокінетику, пінну флотацію, стабілізацію/затвердіння, окиснення, біообробку/компостування. Авторами описано переваги та недоліки кожного із способів утилізації

нафтошламів. При цьому вчені роблять висновок про необхідність розроблення нового економічно обгрунтованого способу утилізації нафтовмісних відходів.

У роботі [5] описано спосіб регенерації твердих і напівтвердих нафтошламів шляхом вилучення нафтопродуктів екстракцією з допомогою гасу. Автори стверджують, що такий метод є простішим та ефективнішим, а також дешевшим за інші аналогічні методи.

У роботі [6] запропоновано метод перероблення відходів у порошок, який може застосовуватись для дорожнього будівництва. Для отримання мінерального порошку використовується метод механічної активації. Для тонкого подрібнення мінеральних частинок використовується метод струминного помелу.

Останнім часом чітко прослідковується тенденція до екологізації виробництва, зокрема нафтовидобутку, що проявляється у забороні будівництва нових місць зберігання та накопичення нафтошламів та створення програм щодо утилізації відходів, що накопичилися за попередній період. Тому питання підбору економічно вигідних та екологічно безпечних методів сьогодні є дуже актуальним.

Всі запропоновані методи утилізації відходів можуть бути ефективно застосовані за певних умов (залежно від фізико-хімічних властивостей нафтовмісної субстанції). Через те, що нафтові шлами характеризуються стійкістю, високою густиною, мінливістю складу і властивостей з плином часу, проблема утилізації нафтових шламів до цього часу повністю не вирішена. Таким чином для налагодження безвідходного циклу переробки необхідно мати комплексний підхід, тобто застосування комбінованого методу.

Актуальності цій проблемі додає суттєвий вплив на компоненти довкілля нафтопродуктів, у випадку їх потрапляння у поверхневі та підземні води та ґрунти. Зокрема, гранично-допустима концентрація нафтопродуктів у водоймах рибогосподарського призначення становить $0,05 \text{ мг/дм}^3$, у водоймах комунально-побутового призначення – $0,3 \text{ мг/дм}^3$, питної води централізованого водопостачання – $0,1 \text{ мг/дм}^3$, у питній воді джерел нецентралізованого водопостачання вміст нафтопродуктів не допускається. Граничний вміст нафтопродуктів у ґрунті становить не більше 1000 мг/кг . Все це вказує, що надходження навіть зовсім незначних обсягів нафтопродуктів здатне забруднювати значні території та водні об'єкти. Щодо атмосферного повітря, то зберігання нафтовмісних відходів у відкритих резервуарах та ємностях обумовлює постійне надходження парів летких вуглеводнів до атмосфери.

Методи досліджень. Визначення масової частки води в нафтошламах проводили за методом Діна-Старка. Для цього досліджувані нафтошлам нагрівали у колбі з холодильником у присутності розчинника, що не змішується з водою. Розчинник переганяється разом із водою, що знаходиться в зразку. Конденсований розчинник і вода постійно розділялися в пастці (насадка Діна-Старка), причому вода залишалася в градуйованому відсіку пастки, а розчинник повертався в дистиляційну посудину.

Вміст механічних домішок проводили методом фільтрування досліджуваного нафтошламу з попереднім розчиненням його в бензині або толуолі та промиванням осаду на фільтрі розчинником з подальшим висушуванням і зважуванням.

Результати досліджень та їх обговорення. Під впливом атмосферних чинників, в процесі зберігання нафтошламів відбувається їхнє “старіння” – підвищення стійкості до розділення фаз (води та нафти) за рахунок концентрування та адсорбції твердих стабілізаторів емульсій на міжфазній поверхні. Частка легких вуглеводневих фракцій зменшується через процеси випаровування, а частка асфальтено-смолопарафінових речовин, механічних домішок збільшується, в результаті чого, нафтошлами перетворюються на стійку слабоплинну суміш важких компонентів нафти механічних домішок та води. Такі суміші не піддаються розділенню термохімічними методами, на відміну від свіжовидобутих нафтових емульсій.

Відповідно до класифікації, запропонованої [7] всі шлами прийнято поділяти на:

- ті, що плавають на поверхні води;
- донні;
- немасляні (вміст нафти $< 2\%$).

Всі інші шлами розглядаються як нестабільні, які з плином часу мимоволі перейдуть в один з вищезазначених.

Вирішальним фактором, який буде визначати напрямки знешкодження та утилізацію нафтошламів є їхній склад і фізико-хімічні властивості. Найбільш економічно вигідною є переробка так званих «легких» нафтошламів, що плавають на поверхні води.

З метою визначення найбільш ефективного технологічного підходу з утилізації відходів в нафтошламах необхідно встановити вміст цінних компонентів – вуглеводнів, кількість яких розраховують як залишок після віднімання баласту (механічних домішок та води). Нами проведено дослідження фізико-хімічних властивостей нафтошламів, що зберігаються на об'єктах західного нафтопромислового регіону. Результати досліджень наведено у таблиці.

Таблиця

Результати досліджень фізико-хімічного складу нафтошламів

| Назва об'єкта | Густина за температури 20 °С, г/см ³ (мін-макс) | Масова частка води, % (мін-макс) | Масова частка механічних домішок, % (мін-макс) |
|--------------------------|--|----------------------------------|--|
| Ставок-нагромаджувач № 1 | 0,932 - 0,956 | 30,3 - 41,0 | 0,63 - 10,4 |
| Ставок-нагромаджувач № 2 | 0,946 - 0,994 | 20,27 - 30,04 | 5,17 - 15,54 |
| Ставок-нагромаджувач № 3 | 0,958 - 0,962 | 19,37 - 30,85 | 8,11 - 11,3 |
| Ставок-нагромаджувач № 4 | 0,910 - 1,067 | 16,05 - 31,79 | 0,36 - 21,92 |
| Ставок-нагромаджувач № 5 | 0,986 - 1,009 | 39,27 - 41,77 | 9,52 - 11,08 |
| Ставок-нагромаджувач № 6 | 0,982 - 1,001 | 33,3 - 41,7 | 8,36 - 10,99 |

Як видно з результатів досліджень густина нафтошламу коливається у межах від 0,932 г/см³ до 1,001 г/см³. Масова частка води в досліджуваних відходах коливалась в широких межах від 19,37 % до 41,77 % від загальної маси. Вміст мінеральної частини становив 0,36 % до 21,92 %.

На сьогоднішній день, перспективними є технології, що дозволяють ефективно знешкоджувати нафтовмісні відходи з мінімальним впливом на навколишнє середовище, при цьому які дають змогу отримувати з відходів цінні сировинні ресурси, при мінімальних капітальних затратах. Технології з переробки відходів нафтогазовидобування можливо розділити на наступні методи:

- 1) термічний – це спалювання у відкритих амбарах, печах різних типів, газифікація, піроліз [8];
- 2) механічний – це перемішування, відстоювання і фізичне розділення нафтошламів за допомогою декантерів;
- 3) хімічний – це екстрагування з допомогою розчинників, затвердіння із застосуванням неорганічних компонентів;
- 4) фізико-хімічний – це інтенсифікація фізичного методу на основі застосування спеціально підібраних хімічних реагентів;
- 5) біологічний – це мікробіологічне розкладання нафтопродуктів в ґрунті безпосередньо в місцях зберігання, біотермічне розкладання;
- 6) комбіновані методи – поєднання вище перерахованих методів.

На рисунку нами запропонована схема комплексної утилізації нафтошламів з вилученням ресурсноцінних продуктів (вуглеводнів).



Рис. Схема знешкодження та утилізації нафтошламів різного типу

Нафтошлами в залежності від вмісту мехдомішок (більше чи менше 20 % за масою) утилізуються різними методами. Зокрема нафтошлам із вмістом вуглеводневої частини більше 20 % піддається фізико-хімічному вилученню вуглеводнів шляхом центрифугування із застосуванням спеціальних хімічних реагентів (деемульгатори, флокулянти). Залишкова частина - твердий кек, який в основному складається із механічних домішок з вмістом важких вуглеводнів, в подальшому проходить обробку згідно технології для нафтошламу, що містить вуглеводні у кількості менше 20 %.

Нафтошлам із вмістом вуглеводнів менше 20 % може утилізуватись двома шляхами. При вмісті вуглеводнів більше 10 % відходи доцільно знешкоджувати шляхом низькотемпературного піролізу. В результаті перероблення утворюється піролізна олива та напівкокс (мінеральний залишок). Піролізна олива є товарним продуктом і може використовуватись як сировина для одержання палива або безпосередньо як паливо (аналог мазуту). Напівкокс є нетоксичним, екологічно безпечним продуктом і може бути використаний в якості сорбента, наповнювача при виготовленні дорожньо-будівельних матеріалів.

Нафтошлам із вмістом вуглеводнів менше 10 % знешкоджується шляхом біотермічного розкладання з використанням спеціальних препаратів-біодеструкторів, які включають мікроорганізми, що здатні знешкоджувати вуглеводні. При цьому нафтошлами розміщуються на спеціальних майданчиках, де проводиться їх оброблення – додавання біодеструктора, спецкомпонентів (торф, солома), полив, перемішування, тощо. В результаті біологічної обробки на майданчика утворюється ґрунтосуміш, яка не містить вуглеводнів або містить їх у допустимих концентраціях, які не перевищують ГДК. Відповідно до гігієнічних регламентів допустимого вмісту хімічних речовин у ґрунті, затверджених Наказом Міністерства охорони здоров'я України № 1595 від 14 липня 2020 року ГДК нафтопродуктів у ґрунті становить 1000 мг/кг.

Висновки: Відсутність ефективних способів перероблення нафтовмісних відходів зумовило накопичення значних їх обсягів на нафтовидобувних та нафтопереробних підприємствах. Накопичення небезпечних відходів становить значну потенційну небезпеку для компонентів довкілля. В результаті проведених досліджень запропонована комплексна схема знешкодження та утилізації нафтошламів, в залежності від їх фізико-хімічних властивостей, яка дозволяє ефективно знешкоджувати небезпечні відходи з отриманням товарних продуктів та нетоксичної ґрунтосуміші. Запропоновано шляхи подальшого використання отриманих речовин.

Література

- 1 Троценко, А. В. Дослідження впливу на навколишнє середовище місць зберігання нафтошламів / А. В. Троценко, П. Г. Дригулич, А. В. Пукіш // Науковий вісник Івано-Франківського національного технічного університету нафти і газу. - 2010. - № 1. - С. 171-177.
- 2 ЦАПКО, Н. С. Використання відходів нафтохімії у виробництві цементу. Вісник Харківського національного університету імені ВН Каразіна, серія" Геологія. Географія. Екологія", 2015, 43: 200-205.
- 3 Ragimova, K., & Abdullayeva, N. (2015). Особливості знешкодження нафтовмісних промислових відходів. *Науковий вісник НЛТУ України*, 25(3), 106-112. вилучено із <https://nv.nltu.edu.ua/index.php/journal/article/view/1133>
- 4 JOHNSON, Olufemi Adebayo; AFFAM, Augustine Chioma. Petroleum sludge treatment and disposal: A review. *Environmental Engineering Research*, 2019, 24.2: 191-201.
- 5 EL NAGGAR, A. Y., et al. Petroleum cuts as solvent extractor for oil recovery from petroleum sludge. *Journal of Petroleum Technology and Alternative Fuels*, 2010, 1.1: 10-19.
- 6 Орфанова, Марія Михайлівна Удосконалення засобів і методів зменшення відходів нафтогазового виробництва : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук : спец. 21.06.01 "Екологічна безпека" / М. М. Орфанова ; Івано-Франків. нац. техн. ун-т нафти і газу. - Івано-Франківськ, 2008. - 18 с. - 14-16.
- 7 Berne, F, and Cordonnier, J. *Industrial water treatment. Refining petrochemicals and gas processing techniques*. France: N. p., 1995. ISBN : 9782710806738 Web. 266 pages
- 8 Zhiwei Chu, Yingjie Li, Chunxiao Zhang, Yi Fang, Jianli Zhao, A review on resource utilization of oil sludge based on pyrolysis and gasification, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Volume 11, Issue 3, 2023, 109692, ISSN 2213-3437, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.109692>.

A. Fedorov¹, T. Kachala², A. Pukish³¹Research and Design Institute

Public PJSC "Ukrnafta",

²Ivano-Frankivsk National

Technical University of Oil and Gas,

³PJSC "Ukrnafta"

NEUTRALIZATION AND DISPOSAL OF OIL SLUDGES FORMED DURING OIL EXTRACTION AND TREATMENT

The article provides a literature review of the disposal methods of oil-containing waste formed as a result of technological processes of oil extraction and treatment, emergency spills of hydrocarbons, etc. The long-term storage of waste in places of its extraction can result in petroleum products entering the soil and underground water. The main directions and trends in modern methods of oil sludge disposal have been established, namely: physical (separation in the centrifugal force field), physico-chemical (mechanical separation and reagent treatment of waste), thermal (incineration, low-temperature pyrolysis), biothermal (decomposition of oil sludge under the influence of special microorganisms). The decisive factors that will determine the direction of neutralization and disposal of oil sludge are their composition and physical and chemical properties. The most economically beneficial is the processing of so-called "light" oil sludge floating on the surface of water. The main problems during processing of oil-containing waste have been identified (heterogeneity of the qualitative and quantitative composition of waste in the places of its storage). The potential negative impact of hydrocarbons in case they get into the components of the environment has been estimated. Sampling and determination of physico-chemical properties of oil-containing waste (density, content of mechanical impurities, water) have been carried out. A basic technological scheme for neutralization of oil sludges has been proposed depending on their physical and chemical properties. The proposed technological scheme helps to rationally choose a disposal method and effectively neutralize hazardous waste with the production of commercial products (oil, pyrolysis oil, semi-coke) and a non-toxic soil mixture. The ways of further use of the obtained substances have been proposed.

Keywords: neutralization, disposal, oil sludge, extraction, oil treatment.

References

1 Trotsenko, A. V. Doslidzhennya vplyvu na navkolyshnye seredovyshe mist' zberihannya naftoshlamiv / A. V. Trotsenko, P. H. Dryhulych, A. V. Pukish // Naukovyy visnyk Ivano-Frankivs'koho natsional'noho tekhnichnoho universytetu nafty i hazu. - 2010. - № 1. - S. 171-177. 2. TSAPKO, N. S. Vykorystannya vidkhodiv naftokhimiya u vyrobnytstvi tsementu. Visnyk Kharkivs'koho natsional'noho universytetu imeni VN Karazina, seriya "Heolohiya. Heohrafiya. Ekolohiya", 2015, 43: 200-205.

2 Ragimova, K., & Abdullayeva, N. (2015). Osoblyvosti zneshkodzhennya naftovmisnykh promyslovykh vidkhodiv. Naukovyy visnyk NLTU Ukrainy, 25(3), 106-112. vylucheno iz <https://nv.nltu.edu.ua/index.php/journal/article/view/1133>

3 JOHNSON, Olufemi Adebayo; AFFAM, Augustine Chioma. Petroleum sludge treatment and disposal: A review. Environmental Engineering Research, 2019, 24.2: 191-201.

4 EL NAGGAR, A. Y., et al. Petroleum cuts as solvent extractor for oil recovery from petroleum sludge. Journal of Petroleum Technology and Alternative Fuels, 2010, 1.1: 10-19.

5 Orfanova, Mariya Mykhaylivna Udoskonalennya zasobiv i metodiv zmeshchennya vidkhodiv naftohazovoho vyrobnytstva : avtoref. dys. na zdobuttya nauk. stupenya kand. tekhn. nauk : spets. 21.06.01 "Ekolohichna bezpeka" / M. M. Orfanova ; Ivano-Frankiv. nats. tekhn. un-t nafty i hazu. - Ivano-Frankivs'k, 2008. - 18 s. - 14-16.

6 Berne, F.. Ochyistka stochnykh vod neftepererabotky [Tekst] : Per.s fr. / F. Berne ; Podhotovka vodnykh system okhlazhdenyia : Per.s fr. / ZH. Kordon'e. - M. : Khymyia, 1997. - 288 s. - Al'ternatyvnoe nazvanye : Vodoochyistka/ F. Berne, ZH. Kordon'e. - ISBN 5-7245-1097-9. - ISBN 2-7108-0613-4. - ISBN 0768-147X.

7 Zharov, O.A. Sovremennye metody pererabotky nefteshlamov / O.A. Zharov, V.L. Lavrov // Ékolohyia proyzvodstva. - 2004. - №5. - S. 43 - 51.

Надійшла до редакції 21 травня 2023 р.