

Ю. З. Знак, О. Б. Гринишин, Т. І. Червінський
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології переробки нафти та газу
oleh.b.hrynyshyn@lpnu.ua

ВИВЧЕННЯ СКЛАДУ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ НАФТОШЛАМІВ, УТВОРЕНИХ ВНАСЛІДОК ПЕРЕРОБКИ НАФТИ

<https://doi.org/10.23939/ctas2023.01.069>

Описано результати вивчення складу та властивостей нафтового шламу, одержаного під час переробки нафти на нафтопереробному заводі. Досліджено проби свіжих нафтошламів та нафтошламів тривалого зберігання, відібраних на різних глибинах ставка-накопичувача. Вивчено основні властивості та груповий вуглеводневий склад органічної частини нафтошламів.

Ключові слова: нафтошлам; ставок-накопичувач; утилізація нафтошламів; груповий вуглеводневий склад.

Вступ

Переробка нафти на нафтопереробних заводах (НПЗ) супроводжується утворенням значної кількості нафтовмісних відходів [1]. До них належать нафтові шлами, “пасткові” продукти тощо. Вони у більшості випадків накопичуються у спеціальних амбрах чи ставках-накопичувачах та негативно впливають на довкілля, забруднюючи повітря і ґрунтові води [2, 3]. Цю проблему загострює надзвичайно велика кількість таких відходів, що накопичувалися впродовж десятиліть. З іншого боку, в нафтовмісних відходах знаходиться значна кількість вуглеводнів різної будови, які є цінною сировиною для нафтопереробної та нафтохімічної промисловості. Вуглеводні, які входять до складу нафтошламів, зараховують до втрат вуглеводнів на НПЗ, що своєю чергою знижує глибину переробки нафти. Саме тому проблема переробки нафтовмісних відходів є надзвичайно актуальною і потребує негайного вирішення.

Нафтові шлами, що є основними за кількістю нафтовмісними відходами, складаються з вуглеводневої частини, води та механічних домішок [4]. Переробку нафтошламів ускладнює їх неоднорідність (їхній склад змінюється по глибині ємності, де вони зберігаються), а також значна забрудненість механічними домішками (мінеральна порода, пісок, опале листя, сторонні предмети). Саме тому найчастіше переробляють лише поверхневий шар шламових ставків. Натомість забруднена нафтопродуктами вода залишається не утилізованою.

Більшість технологій з утилізації нафтових шламів полягає у виділенні з них органічної частини за допомогою мобільних трифазних центрифуг [5, 6]. При цьому виділена органічна частина вивозиться для подальшого використання, а вода з механічними домішками залишається в ставку. Органічну частину нафтових шламів використовують як паливо [7, 8], рідше її разом із сировою нафтою направляють на переробку на НПЗ [9]. Спалювання органічної частини нафтошламів спричиняє забруднення повітря золою і є не найкращим методом їхньої утилізації [10, 11]. Відомі методи термічного розкладу органічної частини нафтошламів та їх коксування [12], але вони вивчені і використовуються недостатньо. Ці методи потребують встановлення спеціального обладнання і потребують значних капітальних та експлуатаційних витрат.

Враховуючи те, що склад не тільки нафтових шламів, але і органічної частини, виділеної з них, може змінюватися в дуже широких межах, необхідно дослідити нафтові шлами різного походження та згодом розробляти методи їх раціональної утилізації.

Мета статті – вивчити склад та властивості нафтошламів, одержаних у процесі переробки нафти на нафтопереробному заводі з метою подальшого вибору раціонального методу їхньої утилізації.

Матеріали та методи досліджень

Проби нафтових шламів для проведення досліджень відбирали з ставків-накопичувачів, розташованих поблизу нафтопереробного заводу ПАТ “Нафтохімік Прикарпаття”. Відбір нафтошламів проводили на різних глибинах ставків. Відбирали проби із ставка-накопичувача нафтошлему тривалого зберігання та ставка-накопичувача “свіжого” нафтошлему. Відібрані проби нафтошламів – це в’язкі рідини чорного кольору з характерним запахом, що містять механічні домішки різних розмірів.

Для виділення органічної (вуглеводневої) частини з проб нафтових шламів проводили підготовку зразків у такій послідовності. Спочатку попередньо зважений нафтошлам завантажували в хімічний стакан, об’ємом 2,0 л. Поміщали його в сушильну шафу, нагрівали до температури 80–90 °С і витримували при цій температурі 10–15 год. За таких умов відділяється основна частина води і механічних домішок. Відділену забруднену органічну частину нафтошлему заливали в ділильну лійку і при температурі 80–90 °С 5–6 разів промивали дистильованою водою при інтенсивному струшуванні. Відстояну воду при цьому зливали. Після останнього промивання відстоювали пробу в лійці впродовж 10 год і зливали залишки води. Кінцеве осушування органічної частини нафтошлему проводили додаванням CaCl_2 . Після осушування зразок фільтрували при температурі 80–90 °С для відділення частинок CaCl_2 і залишкових частинок механічних домішок. Відділений зразок органічної частини нафтошлему зважували і визначали його вихід. Відділену воду фільтрували і визначали вміст механічних домішок і води в нафтошламів.

Для визначення фракційного складу та основних показників якості органічної (вуглеводневої) частини нафтошлему використовували загальноприйняті стандартизовані методики [13]. Фракційний склад органічної частини нафтошламів визначали на апараті АРН-2. Густина визначали пікнометричним методом. Вміст сірки в органічній частині нафтошламів визначали за допомогою методу подвійного спалювання. Температуру спалаху органічної частини нафтошламів визначали у відкритому тиглі.

Груповий вуглеводневий склад органічної частини нафтошламів визначали хроматографіч-

ним методом. Як адсорбент використовували силікагель марки АСК. Розділення зразків здійснювали у хроматографічній колонці довжиною 1600 мм, діаметром 15 мм [14].

Результати досліджень та їх обговорення

1. Вивчення складу та властивостей нафтошламів тривалого зберігання.

Першим етапом досліджень було вивчення вмісту окремих фаз у нафтошламів. Для цього проби нафтошламів розділяли на три фази: воду, механічні домішки і вуглеводневу частину. Склад нафтошламів наведений в табл. 1.

Аналіз складу проб нафтошламів (табл. 1) показав, що вміст у них води, механічних домішок і органічної (вуглеводневої) частини змінюється в широких межах. По глибині ставка-накопичувача можна умовно виділити два шари: продуктивний шар та придонний (непродуктивний) шар. До складу верхнього (продуктивного) шару належить основна частина вуглеводнів (65,2–75,4 % мас), і порівняно невелика кількість води і механічних домішок. Нижній (непродуктивний) шар складається з приблизно рівних кількостей води, механічних домішок та вуглеводневої частини. Це, очевидно, зумовлено умовами тривалого зберігання нафтошламів, а саме попадання на їхню поверхню атмосферних осадів, відсутність перемішування тощо. Однак цей поділ є умовним і дає лише загальне уявлення про залягання вуглеводневої частини, механічних домішок і води по висоті ставка-накопичувача. Склад і товщина шарів залежить від режиму заповнення ставка, технологічних особливостей НПЗ, властивостей перероблюваної нафти тощо.

Із метою встановлення можливості подальшої переробки вуглеводневої частини нафтошламів необхідно було детально вивчити їхні фізико-хімічні властивості. Для цього визначали основні показники вуглеводневої частини проб нафтошламів та їх груповий вуглеводневий та структурно-груповий склад із використанням стандартизованих методик. Результати досліджень наведені в табл. 2.

Встановлено, що органічна (вуглеводнева) частина нафтошламів характеризується дуже низьким вмістом світлих фракцій, які википають до температури 350 °С, і, як наслідок, високою густиною, умовною в’язкістю, температурами застигання та спалаху. Вміст сірки в пробах вугле-

Вивчення складу та властивостей нафтошламів, утворених внаслідок переробки нафти

водневої частини нафтошламів становить 1,28–1,73 % мас і залежить від типу нафти, з якої були утворені нафтошлами. Високі значення зольності нафтошламів можуть бути причиною концентрування у вуглеводневій частині металів, а також наявністю мікрочастинок механічних домішок.

Для встановлення типу зміни хімічної будови компонентів нафтошламів по мірі заглиблення в ставок-накопичувач вивчали їх груповий вуглеводневий склад (табл. 3).

Результати вивчення групового вуглеводневого складу органічної (вуглеводневої) частини нафтошламів засвідчили високий вміст у них асфальтено-смолистих речовин. Встановлено також, що в органічній частині нафтошламів, відібраних із нижніх (непродуктивних) шарів, ставка міститься понад 50 % мас поліциклічних ароматичних вуглеводнів і асфальтено-смолистих речовин. Це повністю узгоджується з величиною їх коксівності (табл. 2).

Таблиця 1

Склад нафтошламу тривалого зберігання, залежно від глибини відбору проби

Вміст у нафтошламі, % мас	Номер проби нафтошламу				
	1	2	3	4	5
Води	15,7	16,4	24,0	50,9	40,8
Механічних домішок	8,9	11,5	10,8	23,7	31,4
Органічної частини	75,4	72,1	65,2	25,4	27,8

Примітка. Проби 1–3 відбиралися у верхній частині ставка, а проби 4–5 – поблизу дна.

Таблиця 2

Фізико-хімічні властивості вуглеводневої частини нафтошламів тривалого зберігання

Показник	Значення показника для проби нафтошламу				
	1	2	3	4	5
Густина при 20 °С, г/см ³	962	951	959	1012	989
В'язкість умовна при 80 °С, ВУ ₈₀	15,3	14,2	16,5	–	–
В'язкість умовна при 100 °С, ВУ ₁₀₀	4,2	3,4	4,7	7,1	6,7
Вміст механічних домішок, % мас	сліди	сліди	сліди	сліди	сліди
Вміст води, % мас	0,4	0,6	0,5	1,0	0,8
Вміст сірки, % мас	1,28	1,34	1,42	1,73	1,60
Температура застигання, °С	19	16	20	36	32
Температура спалаху, °С	216	210	229	–	–
Коксівність, % мас	11,7	9,4	10,5	18,3	16,1
Зольність, % мас	0,36	0,25	0,29	0,59	0,52
Фракційний склад:					
до 200 °С википає, % мас	0,4	0,6	0,3	0,1	0,1
до 350 °С википає, % мас	7,9	9,3	6,7	2,4	3,6

Таблиця 3

Груповий вуглеводневий склад вуглеводневої частини нафтошламів тривалого зберігання

Показник	Значення показника для проби нафтошламу				
	1	2	3	4	5
Вміст парафіно-нафтенових вуглеводнів	24,9	25,2	23,4	20,4	21,7
Вміст моноциклічних ароматичних вуглеводнів	13,6	15,2	14,8	11,6	13,8
Вміст біциклічних ароматичних вуглеводнів	18,4	21,4	19,6	16	11,6
Вміст поліциклічних ароматичних вуглеводнів	23,3	22	24,7	25,8	27,5
Вміст асфальтено-смолистих речовин	19,8	16,2	17,5	26,2	25,4

2. Вивчення складу та властивостей “свіжих” нафтошламів.

Склад та основні властивості “свіжих” нафтошламів визначали аналогічно, як і для нафтошламів тривалого зберігання. Встановлено (табл. 4), що склад “свіжих” нафтошламів суттєво відрізняється від складу нафтошламів тривалого зберігання (табл. 1).

Встановлено, що, на відміну від ставок-накопичувача з нафтошлагом тривалого зберігання, у ставку з “свіжим” нафтошлагом можна умовно виділити декілька шарів. Верхній шар (проба 6) складається переважно з органічної (вуглеводневої) частини та порівняно незначної кількості води і механічних домішок. Цей шар важко назвати нафтошлагом. Це фактично шар вловленого нафтопродукту. Його товщина складає декілька сантиметрів. Середній шар, утворений в ставку-накопичувачі – це водний шар. Він

складається переважно з води, яка забруднена нафтопродуктами і механічними домішками. Під водним шаром знаходиться саме шар нафтошламу (проби 7–10).

Як показали результати досліджень (табл. 5), фізико-хімічні показники верхнього шару (проба 6) нагадують показники суміші важких фракцій нафти. Вміст світлих фракцій в цій пробі досягає 30 % мас при порівняно невисоких значеннях умовної в'язкості, коксівності та температури застигання.

По мірі заглиблення в ставок-накопичувач та збільшення порядкового номера проби нафтошламу від 7 до 10 кількість світлих фракцій в нафтошлагі знижується, а його густина підвищується. При цьому збільшується також умовна в'язкість, температура застигання і температура спалаху нафтошламу. Все це свідчить про обважчення його фракційного складу по мірі заглиблення в ставок-накопичувач.

Таблиця 4

Склад недавно утворених (“свіжих”) нафтошламів

Вміст у нафтошлагі, % мас	Номер проби нафтошламу				
	6	7	8	9	10
Води	2,8	37,3	25,1	13,9	5,9
Механічних домішок	0,4	5,6	13,0	22,6	27,9
Органічної частини	96,8	57,1	61,9	63,5	66,2

Примітка. Проби відбиралися по глибині ставок-накопичувача, відповідно, проба 6 – на поверхні, проба 10 – на дні ставка.

Таблиця 5

Фізико-хімічні властивості органічної частини недавно утворених (“свіжих”) нафтошламів

Показник	Значення показника для проби нафтошламу				
	6	7	8	9	10
Густина при 20°C, г/см ³	910	928	936	942	953
В'язкість умовна при 80 °C, ВУ ₈₀	3,3	6,5	8,9	12,4	14,9
В'язкість умовна при 100 °C, ВУ ₁₀₀	1,2	2,5	3,1	3,5	3,8
Вміст механічних домішок, % мас	сліди	сліди	сліди	сліди	сліди
Вміст води, % мас	0,2	0,3	0,4	0,4	0,5
Вміст сірки, % мас	0,93	1,12	1,10	1,11	1,32
Температура застигання, °C	-8	-2	7	13	22
Температура спалаху, °C	80	92	112	132	187
Коксівність, % мас	2,4	4,3	5,9	7,2	8,6
Зольність, % мас	0,17	0,22	0,23	0,25	0,36
Фракційний склад:					
до 200 °C википає, % мас	4,3	2,7	1,7	1,3	0,3
до 350 °C википає, % мас	25,4	18,8	16,3	13,3	8,4

**Груповий вуглеводневий склад органічної частини
недавно утворених (“свіжих”) нафтошламів**

Показник	Значення показника для проби нафтошламу				
	6	7	8	9	10
Вміст парафіно-нафтових вуглеводнів	19,2	18,4	18,8	20,2	23,3
Вміст моноциклічних ароматичних вуглеводнів	21,8	19,5	20,7	17,4	14,2
Вміст біциклічних ароматичних вуглеводнів	27,3	27,3	21	18,7	13,9
Вміст поліциклічних ароматичних вуглеводнів	26,6	28,5	30,5	32	35,2
Вміст асфальтено-смолистих речовин	5,1	6,3	9	11,7	13,4

Встановлено (табл. 6), що нижні шари нафтошламу характеризуються в 2–3 рази вищим вмістом асфальтено-смолистих речовин та дещо вищим вмістом поліциклічних ароматичних вуглеводнів, ніж верхні шари нафтошламу. Чим нижче розташований шар нафтошламу до дна ставка-накопичувача, тим більші в нього показники коксування і зольності, що повністю узгоджується з результатами вивчення групового вуглеводневого складу. Порівняно з нафтошлагом тривалого зберігання, “свіжий” нафтошлам містить набагато меншу кількість асфальтено-смолистих речовин та характеризується вищим вмістом світлих фракцій у своєму складі.

Отримані результати щодо складу та властивостей нафтошламів, зокрема їхньої органічної частини, є необхідною передумовою для розроблення технології їх перероблення. Схожі дослідження проводили для нафтошламів Туркменбашинського НПЗ (Туркменістан) [9]. Основні закономірності для нафтошламів Туркменбашинського НПЗ та нафтошламів ПАТ “Нафтохімік Прикарпаття” є подібними, але відрізняються числові значення величин. Це пояснюється тим, що на згаданих нафтопереробних заводах переробляють різні за фракційним і груповим вуглеводневим складом нафти. Крім цього, відрізняються набір технологічних установок та умови зберігання нафтошламів на цих заводах.

Висновки

Вивчено склад нафтошламів, утворених внаслідок переробки нафти на нафтопереробному заводі. Встановлено, що він складається з води, механічних домішок та органічної (вуглеводневої) частини. Вміст цих складових змінюється по висоті залягання у ставку-накопичувачі. Умовно нафтошлам тривалого зберігання у ставку-на-

копичувачі можна розділити на верхній (продуктивний) шар та придонний (непродуктивний) шар. Натомість “свіжий” нафтошлам залягає у ставку трьома шарами: верхній (вуглеводневий) шар, середній (водний) шар та нижній (нафтошламний) шар.

Вивчено склад та властивості проб органічної (вуглеводневої) частини нафтошламу тривалого зберігання, відібраного на різних глибинах ставка-накопичувача. Встановлено, що досліджуваний нафтошлам містить незначну кількість світлих фракцій (2,4–9,3 %) та велику кількість поліциклічних ароматичних вуглеводнів і асфальтено-смолистих речовин (понад 50 % мас).

Вивчено склад та властивості проб органічної (вуглеводневої) частини “свіжого” нафтошламу. Встановлено, що, на відміну від нафтошламу тривалого зберігання, він містить 8,4–25,4 % мас світлих фракцій.

Отримані результати буде використано при виборі оптимальної технології утилізації нафтошламу.

References

1. Ragimova, K., Abdullayeva, N. (2015). Osoblyvosti zneshkodzhennya naftovmisnykh promyslovykh vidkhodiv. *Naukovyy visnyk NLTU Ukrainy*, 25(3), 106–112. <https://nv.nltu.edu.ua/index.php/journal/article/view/1133>.
2. Pavlyukh, L. I. (2013). Efektyvnist roslynnykh vidkhodiv dlya ochyshchennya naftovmisnykh stichnykh vod. *Naukoyemni tekhnolohiyi*, 1(17), 108–110.
3. Pavlyukh, L. I., Boychenko, S. V., Kucher, O. H. (2012). Matematychna model protsesu ochyshchennya naftovmisnykh stichnykh vod. *Visnyk NAU*, 1(50), 182–188.
4. Hryhorov, A. B. (2019). Tekhnolohichna pererobka naftovoho shlamu v plastychni mastyla. *Intehrovani tekhnolohiyi ta enerhozberezhennya*, 43–47.
5. Shestopalov, O. V. (red.). (2015). *Okhorona navkolyshnoho seredovyscha vid zabrudnennya naftoproduktamy: navch. posibnyk*. Kharkiv: NTU “KHPI”.

6. Abl'yeyeva, I. Yu. (2016). *Pidvyshchennya rivnya ekolohichnoyi bezpeky pry utylizatsiyi vidkhodiv naftohazovoho vydobutku*. (Dys. kand. tekhn. nauk). Sumy: Sums'kyi derzhavnyi universytet.
7. Boruk, S. D. (2021). *Vtorynni palyvni resursy: perspektyvy zastosuvannya, ekolohichni ta ekonomichni aspekty, materialy Natsionalnoho forumu Povodzhennya z vidkhodamy v Ukraini: zakonodavstvo, ekonomika, tekhnolohiyi*. Kyiv: Tsentr ekolohichnoyi osvity ta informatsiyi.
8. Boruk, S. D. (2014). Tekhnolohiya stvorennya palyva na osnovi vtorynnykh palyvnykh enerhoresursiv. *Tekhnolohycheskyy audit y rezervy proyzvodstva*, 1/3(15), 4–5.
9. Vdovenko, C. V., Boychenko, S. V. (2015). Rozrobka kompleksnoho metodu pererobky naftoshlamiv. *Vostochno-Evropeyskyy zhurnal peredovykh tekhnolohiy*, 1/6 (73), 8–12. doi: 10.15587/1729-4061.2015.37502.
10. Shkitsa, L. Ye., Trotsenko, A. V. (2010). Zberihannya vidkhodiv naftohazovoyi promyslovosti ta shlyakhyyikh utylizatsiyi. *Prykarpatskyy visnyk NTSH. Puls*, 4(12), 105–112. <https://pvntsh.nung.edu.ua/index.php/pulse/article/view/900>.
11. Orfanova, M. M. (2010). Napryamky pokrashchennya ekolohichnoyi sytuatsiyi na pidpryyemstvakh naftohazovoho kompleksu Ukrainy. *NTP y efektyvnost proyzvodstva*, 4 (122), 69–75.
12. Chelyadyn, L. I., Ribun, V. C., Vizinovych, V. V., Tarasyuk I. V. (2020). Tekhnolohiya peretvorennya materialiv enerhetychnykh i naftererobnykh obyektiv. *Prospecting and Development of Oil and Gas Fields*, 4(77), 7–15. [https://doi.org/10.31471/1993-9973-2020-4\(77\)-7-15](https://doi.org/10.31471/1993-9973-2020-4(77)-7-15).
13. Topilnytskyy, P. I., Hrynshyn, O. B., Romanchuk, V. V. (2019). *Fizyko-khimichni vlastyivosti tovarnykh naftoproduktiv*. Lviv: Vydavnytstvo "Levada".
14. Bratychak, M. M., Hunka, V. M. (2020). *Khimiya nafty i hazu*. Lviv: Vydavnytstvo NU "Lvivska politehnika".

Y. Z. Znak, O. B. Grynshyn, T. I. Chervinskyy

Lviv Polytechnic National University,
Department of Chemical Technology of Oil and Gas Processing,

STUDY OF THE COMPOSITION AND PROPERTIES OF OIL SLUDGES FORMED AS A RESULT OF OIL PROCESSING

The paper describes the results of studying the composition and properties of oil sludge obtained during oil processing at an oil refinery. Samples of fresh oil sludge and oil sludge of long-term storage, taken at different depths of the storage pond, were studied. The main properties and group hydrocarbon composition of the organic part of oil sludges were studied.

Key words: oil sludge; barn; accumulation pond; oil sludge disposal; group hydrocarbon storage.