

ВЫБОР СХЕМЫ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТЕШЛАМОВ И НЕФТЕЗАГРЯЗНЕННЫХ ГРУНТОВ, ОПЫТНО – ПРОМЫШЛЕННОЕ ИСПЫТАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ИХ УТИЛИЗАЦИИ И ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ

К.С.Гасанов, Ф.З.Абдуллаев

Специальное конструкторское технологическое бюро по комплексной переработке минерального сырья НАНА AZ1143 г. Баку пр. Г. Джавида, 31.

Описана деятельность СКТБ КПМС с ОП НАНА, связанная с решением проблем экологии в экологически неблагоприятных регионах, в том числе и с решением экологических проблем Абшеронского полуострова. Выбрана схема переработки отходов бурения и нефтедобычи, составленная из числа существующих методов воздействия на нефтесодержащее сырье. В основу составленной схемы положены физико-химический и химический методы воздействия на донные осадки земляных амбаров, нефтешламы и нефтезагрязненный грунт. Разработаны технологии и внедрены процессы утилизации и обезвреживания нефтезагрязненного сырья с большим экономическим эффектом.

Эксплуатация нефтяных месторождений при недостаточном внимании к экологическим проблемам на Абшеронском полуострове, а также примитивная технология бурения скважин на ранних стадиях добычи и сбора нефти привели к нарушению более половины земель, состоящих в пользовании Нефтегазодобывающих Управлений (НГДУ). На нефтяных промыслах Азербайджана ежегодно образуются и уже накоплены без переработки и утилизации большие объемы отходов бурения и нефтедобычи, преимущественное количество которых сосредоточено в земляных амбарах, так называемых шламонакопителях. Кроме того, на нефтесборных пунктах НГДУ Абшерона накоплено огромное количество твердого осадка, который в виде нефтешлама загрязняет грунт земельных участков, переданных в пользование НГДУ. Площадь нарушенных земель в отдельных нефтегазодобывающих предприятиях превышает 50% принадлежащей им территории, суммарная же площадь нефтезагрязненной почвы с различным нефтесодержанием в пределах 5-40 % масс. превышает 10 тыс. гектаров.

Приведенные данные являются свидетельством того, что отсутствие эффективной технологии по переработке отходов бурения и нефтедобычи и соответствующее отношение к этой проблеме, объясняемое

нехваткой денежных средств, приводит не только к загрязнению обширных земельных площадей, но и к значительным экономическим потерям в виде неутраченного, погребенного в почве ценного нефтезагрязнителя – углеводородов.

В процессе эксплуатации упомянутые земляные амбары заполняются соответствующими потоками буровых и тампонажных растворов, нефтешламом (нефтезагрязненной выбуренной породой), пластовыми водами, продуктами испытания скважин, ливневыми сточными водами. По данным СКТБ КПМС с ОП НАНА, полученных анализом содержимого амбаров, процентное отношение указанных потоков–накопителей амбаров очень разное и зависит от геологических условий, культуры бурения, нефтедобычи и др. В среднем в амбаре содержится около 60% воды, до 25% шлама (выбуренной породы), ~ 0.5% бентонита, до 10% нефти и ~0.5% различных присадок, поверхностно-активных веществ (ПАВ), обеспечивающих оптимальную работу буровой установки.

Нефтешламы представляют собой многокомпонентные агрегированные физико-химические системы, состоящие из нефтепродуктов, воды и минеральных добавок (песок, глина, оксиды металлов и т.д.). Поскольку любой шлам образуется в результате взаимодействия с конкретной по своим условиям окружающей средой,

одинаковых по составу и физико-химическим характеристикам шламов не бывает.

При соединении нефтепродуктов с водой происходит образование устойчивых эмульсий типа вода-масло, стабилизация которых обуславливается содержащимися в нефтепродуктах природными стабилизаторами из ряда асфальтенов, смол. Асфальто-смолистые агрегаты с адсорбированными на них солями поливалентных металлов органических кислот и других полярных компонентов нефтепродуктов находятся в коллоидном состоянии. Помимо образования эмульсий происходит образование полидисперсных систем при взаимодействии жидких углеводородов и твердых частиц механических примесей. В большинстве случаев основная часть нефтешламов состоит из жидковязких продуктов с высоким содержанием органики и воды с добавлением механических примесей. Такие шламы могут быть эвакуированы в сборные емкости с помощью разнообразных насосов.

При хранении в шламонакопителях отходы расслаиваются с образованием пленки нефти поверхностного слоя, в основном состоящей из водной эмульсии нефти; среднего слоя, состоящего из воды, загрязненной эмульгированной нефтью и взвешенными частицами; и нижнего слоя - донных отложений амбара, непосредственно соприкасающегося с грунтом, более половины которого приходится на влажную твердую фазу, пропитанную нефтью. Нефтяная часть отходов распределяется в шламовом амбаре следующим образом: до 10% нефти сорбируется на шламе, до 10% нефти находится в эмульгированном состоянии, остальная нефть находится на поверхности амбара в виде пленки верхнего слоя. Неорганическую часть нефтешлама, в основном составляют оксиды кремния и некоторых металлов (менее 1%) и глинистые минералы. Донные отложения нефтешламов содержат 30-60% механических примесей, 10-45% нефти и от 20 до 40% воды. По мере хранения нефтешламы в шламо-

накопителях «стареют» вследствие испарения легких фракций углеводородов, увеличения доли смол, асфальтенов, парафинов, механических примесей. Все это обуславливает большое разнообразие в составе нефтесодержащих отходов, широкий диапазон изменения физико-химических свойств нефтешламов и стойкости образования ими эмульсий.

Строительство земляных амбаров практически заключается в выемке определенного объема грунта и обваловании полученного котлована. Гидроизоляция дна и стенок амбара не производится. При такой конструкции избежать фильтрации жидкой фазы и попадания её на окружающий ландшафт невозможно. В связи с изложенным, амбарные накопители отходов бурения и нефтедобычи являются одним из наиболее опасных загрязнителей всех компонентов природной среды – поверхностных и подземных вод, почвенно-растительного покрова, атмосферного воздуха. При хранении в земляных амбарах происходит фильтрация амбарной жидкости (нефть, вода с растворенными солями и ПАВ) до водоносных горизонтов, а также поверхностных вод. Вместе с тем содержание испаряющихся углеводородов в воздухе над поверхностью амбара значительно превышает значения их предельно допустимых концентраций.

Исходя из вышеизложенного, экологические проблемы и охрана окружающей среды на территории НГДУ приобретают особую остроту и актуальность, оздоровлению которых могли бы способствовать переработка, обезвреживание содержимого шламонакопителей, ликвидация земляных амбаров, утилизация загрязненных нефтью грунтов.

Целью настоящей работы являются исследование, разработка и опытно-промышленное испытание оптимальной технологии и схемы переработки, утилизации загрязненных нефтью грунтов и донных отложений амбаров.

Актуальность переработки и утилизации отходов бурения и нефтедобычи следует увязывать с необходимостью

использования экономически обоснованных технологий, обусловленных возвратом утерянных ранее нефтяных углеводородов в виде компонентов сырья. Кроме того, эта проблема должна быть увязана с необходимостью использования экологически безопасных природоохранных технологий с минимизированным количеством отходов производства.

Анализом опубликованных результатов утилизации отходов амбарного хранения [1] установлено, что предпочтение отдается раздельной переработке содержимого амбара: пленки нефти поверхностного слоя, водного среднего слоя и слоя донных отложений. При этом откаченные насосом два верхних слоя перерабатывают деэмульгированием с выделением составляющих воду нефть и твердую фазу, суспендированную в жидкой фазе. Возможен также вариант передачи откаченных двух верхних жидких слоев амбара в систему сбора и подготовки нефти, а отделенной воды - для поддержания пластового давления. Что касается нижнего слоя амбара, донных отложений, то в современной практике переработки нефтешламов из-за большого разнообразия в их составе отсутствует единый унифицированный научно-обоснованный подход к этой проблеме, в связи с чем их утилизация производится с использованием различных технологий. В основу таких технологий закладываются следующие существующие методы [2] воздействия на загрязненные нефтью отходы, донные отложения амбаров.

1. Термический – сжигание нефтезагрязненных токсикантов в открытых амбарах, печах различных типов, пиролиз.

Термический метод имеет ограниченное применение по экологическим соображениям (неполнота сгорания) и затратного механизма (большие затраты на очистку и нейтрализацию образующихся дымовых газов). Кроме того, этот метод чрезвычайно расточителен из-за безвозвратной потери при сжигании ценных нефтяных углеводородов, накопленных в содержимом шламонакопителей.

2. Химический метод, предполагающий капсулирование и нейтрализацию

донных осадков амбаров и загрязненных нефтью грунтов реагентом на основе оксидов щелочноземельных металлов. Сущность капсулирования заключается в преобразовании нефтесодержащих отходов в порошкообразный нейтральный для внешней среды материал, покрытый гидрофобной (водонепроницаемой) прочной оболочкой. Возможность перехода содержимого капсулы в водный раствор снижается на несколько порядков, тем самым предотвращается загрязнение нефтью окружающей среды.

3. Метод солидификации – обезвреживание донных осадков амбаров и загрязненных нефтью грунтов. Обезвреживание отходов бурения и нефтедобычи проводится смешением их в определенных пропорциях с сорбентом нефти и цементом. При этом органические вещества в составе шлама связываются введенными сорбентами. Образовавшаяся при твердении прочная консервирующая матрица предотвращает растворение токсических веществ, снижает поверхность контакта их с окружающей средой. Цемент и сорбент при смешении со шламом в присутствии воды поддерживают в системе высокое значение $pH = 12$ с переводом катионов тяжелых металлов в труднорастворимые гидроксиды, предотвращая их растворение и вредоносное воздействие на окружающую среду [3].

4. Физический метод, предполагающий разделение составляющих донных осадков амбаров и загрязненных нефтью грунтов, водно-масляных эмульсий гравитационным отстаиванием в центробежном поле, фильтрованием и экстракцией, замораживанием [4]. Разрушение устойчивых водно-масляных эмульсий основано на технологических приемах искусственного изменения концентрации дисперсной фазы эмульсии с последующей коалесценцией мелких капель этой фазы. Для осуществления межфазного разделения жидковязких нефтешламов разработаны технологические аппараты, такие как сепараторы, центрифуги, гидроциклоны. Среди существующих методов разрушения разделения нефтешламов с целью их утилизации методами физического

воздействия наиболее перспективным является центрифугирование с использованием флокулянтов [5]. При реагентной обработке нефтешламов изменяются их свойства: повышается водоотдача и облегчается выделение нефтепродуктов при центрифугировании. Физическим методом воздействия (центрифугированием) можно достичь эффекта извлечения нефти на 85%, механических примесей на 95%. Этот метод характеризуется низкой эффективностью и образованием не утилизируемых отходов, так называемых вторичных шламов. Переработка жидковязких нефтешламов с предварительным механическим разделением фаз целесообразна лишь при высоком содержании в шламах нефти. В этом случае нефтешламы уже можно соотнести с вторичными минеральными ресурсами.

5. Физико-химический метод, заключающийся в интенсификации физического метода. Основопологающим этих методов является процесс изменения состояния коллоидно-дисперсной структуры взвешенных частиц в нефтяной и водной фазах. Для целей нефтеизвлечения из загрязненных грунтов привлекают внимание экстракционные методы своей эффективностью и низкой энергоемкостью. В качестве экстрагента используются зашлаченная вода и моющие ПАВ, горячая вода с добавками растворимых в воде силикатов [6]. Технологии с применением физико-химического метода воздействия на нефтесодержащие отходы с целью разделения фаз и разрушения водонефтяных эмульсий дезэмульгаторами и ПАВ, снижающими адсорбционное взаимодействие, представляются наиболее благоприятными.

6. Биологический метод разложения нефтесодержащих отходов с применением углеводородокисляющих бактерий. Примером реализации этого метода может служить технология утилизации нефтешламов на специальных полигонах с использованием режима наращивания биомассы микробной культуры углеводородокисляющих микроорганизмов, выделенной из аборигенной микрофлоры.

Технология переработки нефтешламов предполагает, во-первых, переработку жидких нефтешламов в нефть и, во-вторых, биологическую деструкцию нефтешламов, представленных донными осадками и загрязненными грунтами. Такая схема позволяет собирать, накапливать нефтешламы непосредственно на месте утилизации и хранить их с минимальным ущербом для окружающей среды [7]. Хранение нефтешламов в специализированном амбаре предотвращает фильтрацию вредных веществ (нефти, минерализованной воды) в почву и водоносные горизонты. После утилизации нефтешламов на специальном полигоне освобождаются амбары и занимаемые ими земли с возвратом их в хозяйственный оборот. Биологический метод обезвреживания нефтешламов является наиболее экологически чистым, но область его применения ограничивается конкретными условиями применения: диапазоном активности биопрепаратов, температурой, кислотностью, аэробными условиями.

Из перечисленных выше методов воздействия на нефтезагрязненные отходы бурения и нефтедобычи с целью их переработки на практике может быть использован один из них или их сочетание в зависимости от свойств отходов и экологических требований, предъявляемых к утилизации и обезвреживанию. При использовании в процессе утилизации донных осадков и загрязненных нефтью грунтов нескольких методов воздействия, они могут сложиться в оптимальную схему их переработки.

В научной деятельности и производственной практике СКТБ КПМС с ОА НАНА на протяжении многих лет находятся под пристальным вниманием проблемы экологии в экологически неблагополучных регионах. При этом производится мониторинг окружающей среды, разрабатываются мероприятия по утилизации нефтешламов, по оздоровлению почвенной экологии и восстановлению нарушенных нефтезагрязненных грунтов в рамках выполнения хозяйственного договора с Производственным объединением по

добыче нефти и газа на суше ГНКАР и участия в международных проектах по программам INTAS, TACIS, Украинского Научно-Технологического центра (УНТЦ).

С 1996 г. в СКТБ КПМС с ОП НАНА проводятся исследования по утилизации промысловых нефтешламов, взятых из нефтеотстойников промысла №3 НГДУ Бибиэбатнефть с содержанием в их составе нефти до 30 % масс. По заданию Производственного объединения по добыче нефти и газа на суше ГНКАР в рамках хозяйственного договора под шифром «Шлам-1» №8/247 от 01. 07. 1996 г. были проведены научно-исследовательские и опытно-конструкторские работы, разработана технология и построена опытная установка утилизации промысловых нефтешламов и очистки нефтезагрязненных грунтов производительностью 40 т/год по исходному нефтешламу в г. Сумгаите. За одну операцию на установке можно перерабатывать до 80 кг нефтезагрязненного сырья. На опытной установке была проведена отработка технологии очистки промысловых нефтешламов из нефтеотстойника промысла № 3 НГДУ Бибиэбатнефть. При этом нефтешламы подвергались разделению на нефть, воду и

твердые механические примеси согласно технологической схеме, представленной на рис. 1. Эта часть переработки нефтешламов имеет своей целью извлечение из них нефтезагрязнителя с исходными свойствами для использования его по прямому назначению и очистку твердых примесей до нефтесодержания в их составе, соответствующего минимальному уровню.

Основой разработанной технологии является физико-химическое воздействие на измельченную нефтеносную породу методом экстракции с использованием органического растворителя в качестве экстрагента в противоточном реакторе с разделением твердой фазы и экстракта в водной щелочной среде. Процесс отмыва породы в водном моющем щелочном растворе проводится при температуре 80-90⁰С, органический растворитель регенерируется и возвращается на рецикл. Технология промывки грунта водным моющим раствором обеспечивает безотходное производство с использованием частично оборотной воды. Потеря технологической воды происходит с подпиткой до 15 % от массы очищенной твердой фазы. Результатами приемочных испытаний опытной установки, зафиксированных

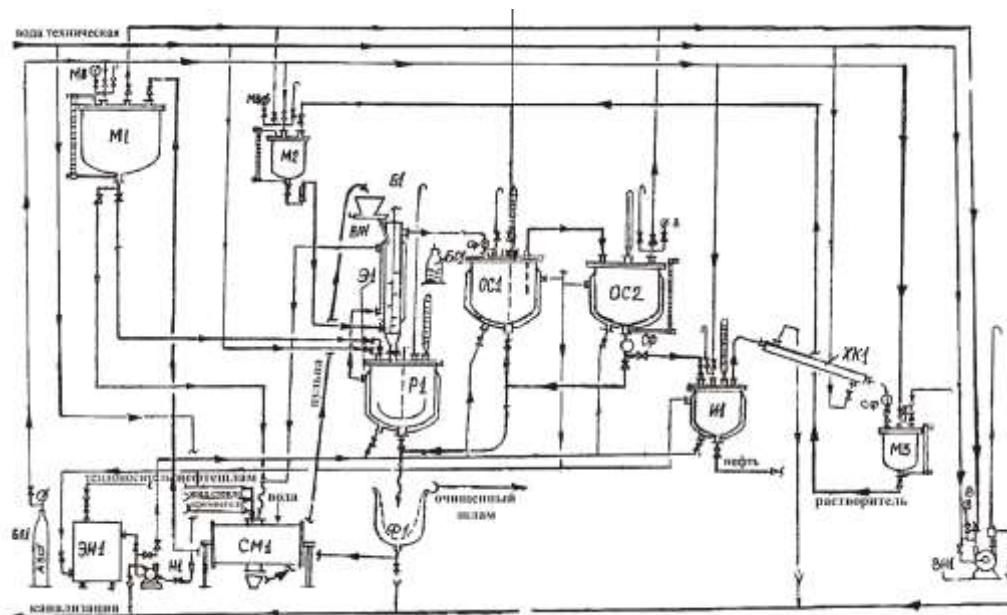


Рис.1 Технологическая схема опытной установки по извлечению нефти из нефтяных шламов. СМ-1-смеситель; М-1, М-2, М-3 – мерники; Б-1 – бункер; Э-1 – экстрактор; Р-1 – реактор; ОС-1, ОС-2 – отстойники экстрактов; И-1 – исправитель; ХК1 – холодильник; ЭН1 – электронагреватель.

актом приемочных испытаний комиссией со стороны Производственного объединения по добыче нефти и газа на суше ГНКАР, показано, что разработанная технология позволяет практически полностью извлекать нефть из шлама промысловых отстойников со степенью извлечения нефти более 95%. Учитывая высокую эффективность и простоту технологического процесса, приемочная комиссия считает целесообразным проведение работ со стороны СКТБ КПМС с ОА НАНА для организации промышленного производства извлечения нефти из промысловых нефтешламов и оздоровления окружающей среды на территории НГДУ.

С 1999г. по 2001 г. в Азербайджанской Республике Программа TACIS проводила работу в рамках проекта EAZ № 9801 по выявлению и отбору лучших из имеющихся местных технологий для очистки загрязненных нефтью грунтов на полуострове Абшерон. Тестирование отобранных местных технологий от Института Нефти Франции проводила дочерняя компания «BEICIP-FRANLAB». В основу тестируемых технологий были положены различные методы воздействия на загрязненные нефтью грунты для их очистки, такие как физические – гравитация, флотация, промывка водой при высоком давлении, а также физико-химический метод – экстракция нефти в воднощелочном растворе с использованием органического растворителя. Последний метод воздействия являлся основой технологии промывки грунта водным раствором, представленной для тестирования СКТБ КПМС с ОА НАНА. Испытания технологий проводили по представленной участникам тестирования программе, предназначенной для тестирования технологий на действующих пилотных установках. Тестирование технологии очистки загрязненных нефтью грунтов, разработанной СКТБ КПМС с ОП НАНА, проводили на опытной установке очистки нефтешламов, построенной в г. Сумгаите в 1996 г. Тестирование проводили персоналом СКТБ КПМС с ОП НАНА

по договору предоставления услуг с Программой TACIS. Анализ материальных потоков пилотных установок на содержание воды и нефти в исходном и очищенном грунте, а также анализ выделенной нефти проводили специалисты Программы TACIS. Участникам тестируемых технологий были представлены образцы загрязненных нефтью грунтов с широким диапазоном их минерального состава и начального содержания в них нефти от 3.9 до 53.1 % масс. Для статистической обработки результатов тестирования каждым из участников были проведены три одинаковые серии экспериментов и в каждой серии по 8 опытных пробегов, включающих очистку образцов загрязненных нефтью грунтов с различных участков Абшеронского полуострова.

Результатами работы Программы TACIS по тестированию различных технологий было установлено, что из имеющихся предприятий – Владельцев технологий наилучшие показатели продемонстрировала технология НАНА в лице СКТБ КПМС с ОП НАНА, показав 98 %-ную эффективность процесса при 99-100% степени очистки нефтезагрязненного грунта.

Результаты тестирования технологии очистки загрязненных нефтью грунтов, разработанной СКТБ КПМС с ОП НАНА, представлены в таблице №1. В основу технологического процесса извлечения нефти из загрязненного грунта здесь положен физико-химический метод воздействия на нефтезагрязненный грунт экстракцией нефти органическим растворителем в противотоке при нагреве до 50 °С с последующим разделением минеральной и органической фаз в среде водного раствора дефлокулянта. В отличие от процессов прямого отмыва нефтезагрязненных грунтов водой, в экстракционном процессе с использованием органического растворителя вязкость экстракта – истинного раствора нефти в органическом растворителе – оказывается в сотни раз меньше, чем вязкость исходной нефти, что принципиально облегчает разделения органики и минеральной фазы.

Таблица № 1. Результаты тестирования технологии очистки нефтешламов и нефтезагрязненного грунта на опытной установке СКТБ КПМС с ОП НАНА

№	Район отбора загрязненного образца на Абшероне	Обозначение нефтезагрязненного и очищенного образца	Содержание нефти в пересчете на сухой грунт, г/кг	Степень очистки загрязненного образца, %
1	2	3	4	5
1	Маштаги	загрязненный очищенный	110.5 1.8	99
2		загрязненный очищенный	73.7 0.7	99
3		загрязненный очищенный	69.1 0.3	99
4		загрязненный очищенный	174.9 5.4	96
5		загрязненный очищенный	128.7 0.9	99
6		загрязненный очищенный	40.5 0.5	99
7		загрязненный очищенный	162.9 0.8	99
8		загрязненный очищенный	41.5 0.7	98
9		загрязненный очищенная	278.7 0.9	99
10		загрязненный очищенный	74.6 0.6	99
11		загрязненный очищенный	73.7 0.5	99
12		загрязненный очищенный	172.2 3.3	99
13		загрязненный очищенный	62.2 1.4	98
14		загрязненный очищенный	39.8 0.7	99
15		загрязненный очищенный	123.2 0.7	99
16		загрязненный очищенный	73.5 0.8	99
17		загрязненный очищенный	39.7 1.2	96
18	Бузовны	загрязненный очищенный	381.3 2.8	99
19		загрязненный очищенный	531.3 8.5	96
20		загрязненный очищенный	161.9 2.0	99
21	Балаханы	загрязненный очищенный	90.7 2.8	96
22		загрязненный очищенный	81.0 8.6	89
23		загрязненный очищенный	79.4 7.4	90

Кроме того, преимуществом технологии промывки грунта водным раствором является ее универсальность, так как она обеспечивает высокую степень извлечения нефти из любой породы с любыми характеристиками органической и минеральной фаз. Рассматриваемая технология не изменяет состав и ценные природные свойства извлекаемой нефти и ограничивается нагревом перерабатываемого грунта не выше 50 °С, используемый органический растворитель регенерируется и возвращается в рецикл, при этом обеспечивается безотходное производство с использованием частично оборотной технологической воды.

Как известно, основным критерием рациональности производства является его экономичность. В этой связи показатели производства очистки грунтов легли в основу расчёта технико-экономического обоснования процесса. Расчетами Программы TACIS показано, что производство очистки загрязненных грунтов с использованием описанной технологии, разработанной СКТБ КПМС с ОП НАНА, с высокой эффективностью решая экологические проблемы, становится высококоррелябельным, прибыльным в случае реализации выделяемой нефти.

По хозяйственному договору № КОАС. SER/030/05 от 01. 12. 2005 г. и техническому заданию компании «Кара-Су» в СКТБ КПМС с ОП НАНА проводили работы по утилизации и обезвреживанию шламовых амбаров нефтяных промыслов Мишовдаг, Северный Мишовдаг, Инджабел, Гырлыг, Камаледдин и Кичик Харамы. Шламовые амбары нефтяных промыслов расположены на восточной части Кура-Араксской низменности и находятся на юге, на расстоянии 80 км от г. Баку. Общая площадь нефтяных промыслов составляет 446 км². Общее количество обследованных амбаров этих территорий 17, такие как РР, РР3, РР5-7, РР9-12, РР14-15; РР-18; Инджабел, Гырлыг, Камаледдин и Кичик Харамы. Содержимое шламонакопителей со временем разделяется на три слоя: верхний слой, состоящий из нефтяной эмульсии с содержанием нефти до 98 %; средний,

состоящий из минерализованной воды с эмульгированной нефтью; нижний – донный осадок. Для исследования свойств и состава донного осадка нами были отобраны пробы с различной глубины амбаров. Плотность этих проб определяли стандартным пикнометрическим методом с использованием пикнометров большого объема; химический состав выделенной нефти определяли по методике Маркуссона. Усредненный состав донных отложений исследованных амбаров представлен содержанием механических примесей 40-60% масс, нефти 10-30% масс, воды 20-40% масс. Химический состав нефти представлен следующим составом: содержание смол 14.2% масс, асфальтенов 7.8 % масс. Плотность нефтешлама – 2.030 г/см³. Из представленных данных видно, что состав и свойства донных осадков исследованных амбаров варьируют в широких пределах, что объясняется разнообразием процессов, в результате которых образуются нефтешламы в разных шламонакопителях.

Технико-экономическая эффективность переработки нефтешламов существенно зависит от содержания в них нефти. При невысоком содержании нефти в нефтешламах (менее 10 %) переработка с извлечением нефти донных осадков, представленных трудно-разрушаемыми эмульсиями, упрочненными механическими примесями, становится невыгодной.

Технико-экономическими показателями установлено, что утилизация амбарных донных осадков с разделением фаз и выделением нефти становится выгодной только при их нефтесодержании больше 10%, когда их можно отнести к разряду вторичных минеральных ресурсов. Следовательно, к переработке отходов бурения и нефтедобычи по описанным причинам требуется дифференцированный подход с учетом содержания нефти в составе донных осадков шламонакопителей. Что касается утилизации нефтешламов с большим содержанием нефти, то в этом отношении готовое решение есть – это переработка таких отходов с выделением нефти, очищенного грунта и воды с исполь-

зованием разработанной СКТБ КПМС с ОП НАНА описанной выше технологии. В плане выполнения отмеченного выше хоздоговора с компанией «Кара-Су» в 2005 г., утилизация донных осадков амбаров с содержанием нефти в их составе более 10% была осуществлена на опытной установке очистки нефтешлама в г. Сумгаите.

Принятие рационального решения предстояло лишь для обезвреживания нефтешламов с малым (менее 10 %) нефтесодержанием. Одним из возможных путей утилизации таких нефтесодержащих отходов является использование их в качестве одного из компонентов сырья при производстве котельного топлива, или использование их без фазового разделения в различных смесевых горючих веществах, таких как угольная пыль, опилки и др. Этот путь в конкретной ситуации нам не представляется благоприятным из-за отсутствия потребителей такого сырья. Привлекает к себе внимание возможность прямой утилизации этих шламов в процессе изготовления дорожных материалов в качестве сырья, т. к. входящие в состав нефтешламов смолы, парафины и другие высокомолекулярные соединения обладают поверхностно-активными и вяжущими свойствами. Возможно также использование таких нефтешламов замешиванием их в минеральную дисперсную массу, в качестве которой могут быть использованы сорбент и цемент в описанном выше методе воздействия под названием солидификации. Полученный в процессе обезвреживания материал может быть использован в строительстве.

Одним из наиболее эффективных способов утилизации нефтезагрязненных отходов бурения и нефтедобычи является их химическое капсулирование при использовании описанного выше метода химического воздействия на нефтешламы.

Химический метод воздействия основан на образовании малорастворимых в воде веществ с иммобилизацией и капсулированием компонентов нефти. Для химической иммобилизации используют неорганические вяжущие типа цемента,

зола, силиката натрия, извести и гелеобразующих веществ (бентонит). Сущность капсулирования негашеной известью заключается в преобразовании нефтесодержащих отходов в порошкообразный нейтральный для внешней среды материал, каждая частица которого покрыта гидрофобной (водонепроницаемой) прочной оболочкой. Способ основан на свойствах оксида минеральных сорбентов (CaO , MgO и др.) при гашении увеличивать удельную поверхность в 15-30 раз и превращаться в объемное вяжущее вещество с высокой адсорбционной способностью по отношению к компонентам нефти. Реакция гашения сопровождается выделением большого количества тепла:

$\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca(OH)}_2 + 1164 \text{ кДж/кг CaO}$

Образовавшаяся при твердении прочная консервирующая матрица предотвращает растворение токсических веществ под воздействием окружающей среды. Обезвреживание проводится смешением в определенных пропорциях сорбента (негашеной извести) с увлажненной нефтезагрязненной средой. Фирмой «MEISSNER GRUND BAU» разработана технология химической обработки нефтесодержащих отходов [8]. Получаемый при обработке гидрофобный продукт используется в качестве строительного материала для дорожных покрытий. По данным фирмы, стоимость обработки одной тонны нефтеотходов составляет 30 \$ США. Компания «VEST ALPINE» США разработала установку для химического отверждения нефтесодержащих грунтов, лаков, красок, смол. В результате смешения отходов с реагентом на основе извести получается порошкообразный гидрофобный материал. Компания производит установки «ЛЕКО» в мобильном и стационарном исполнении. Стоимость обезвреживания одной тонны нефтесодержащих грунтов составляет 30-40 \$ США [9]. Из практики применения негашеной извести для укрепления грунтов известны связанные с ней недостатки, такие как плохие санитарно-гигиенические условия при её транспортировке и обработке ею грунтов, а также быстрое

падение её активности при хранении. Для преодоления указанных недостатков негашеную известь гидрофобизуют. Основная цель приготовления гидрофобной извести заключается во временной консервации её активности и улучшения санитарно-гигиенических условий ее использования.

Гидрофобизации негашеной извести можно достичь использованием для этих целей различных гидрофобизаторов, однако наиболее эффективным и доступным оказался метод [10] придания водоотталкивающих гидрофобных свойств песку и грунту путем совместного нагрева и перемешивания этих материалов с битумом или каменноугольным пеком при температуре 170-250 °С. В дальнейшем этот метод был усовершенствован [11-13].

Механизм гидрофобизации негашеной извести битумом предусматривает создание вокруг зерен водоотталкивающих пленок, придающих поверхности свойства несмачиваемости водой и защищающих известь от действия CO_2 с падением ее активности.

Наряду с перечисленными особенностями, очень важным при капсулировании почвы становится учет совместимости нефтезагрязнителя, входящего в состав нефтешлама, и гидрофобизатора извести. В процессе капсулирования начальным действием при смешении гидрофобной извести и нефтезагрязненных отходов является гидрофобная коагуляция компонентов, а затем уже происходит гашение молотой кипелки. При перемешивании гидрофобной извести с увлажненными нефтезагрязненными отходами бурения и нефтепереработки в образующиеся микроокна проникает вода и целостность пленки нарушается, зерна молотой кипелки гасятся и увеличиваются в объеме, в результате чего происходит полное их освобождение от защитных пленок. Нефтезагрязнитель шлама при этом адсорбируются на внутренней поверхности межагрегатных пустот гашеной извести.

Так завершается процесс капсулирования нефтезагрязненных шламов и грунтов с иммобилизацией их и тем самым обезвреживанием.

Общий недостаток реагентных технологий – это зависимость степени обеззараживания экотоксикантов от эффективности перемешивания смесевых компонентов и чистоты (активности) реагента. Кроме того, образующийся порошок не обладает абсолютными гидрофобными свойствами и при попадании в поровое пространство капсулы воды аборигенная микрофлора постепенно разлагает органические вещества, что приводит к вторичному загрязнению окружающей среды. Исходя из этого рациональный путь использования продуктов капсулирования является использование их в качестве строительного материала для дорожного строительства.

Выявленная нами зависимость экономической эффективности утилизации и обезвреживания донных отложений амбаров и загрязненных нефтью грунтов от их нефтесодержания, а также проведенный анализ существующих методов воздействия на них сложились в оптимальную эффективную схему переработки отходов бурения и нефтепереработки, включающую метод физико-химического воздействия на них, положенный в основу промывной технологии и метод химического воздействия, положенный в основу технологии их капсулирования. Оптимальная схема переработки донных отложений амбаров и загрязненных нефтью грунтов была использована и испытана при выполнении хоздоговора № КОАС. SER/030/05 от 01.12.2005 г. При этом извлеченные донные отложения и загрязненные нефтью грунты в зависимости от их нефтесодержания перерабатываются:

- а) при нефтесодержании более 10 % их утилизируют с выделением нефти, воды и очищенной твердой минеральной их части с использованием метода физико-химического воздействия на опытной установке очистки нефтешлама.
- б) при нефтесодержании менее 10 % их обезвреживают гидрофобизованной негашеной известью капсулированием с использованием метода химического воздействия.

Согласно разработанной схеме переработки нефтешламов земляных амбаров, при освобождении амбара для хранения отходов бурения и нефтедобычи верхний слой жидкой его части направляют в систему сбора и подготовки нефти с последующим использованием выделенной воды в системе поддержания пластового давления, а выделенной нефти - по назначению согласно её свойствам и качеству.

Испытание в опытных условиях принятой эффективной схемы (рис. 2) утилизации и обезвреживания отходов бурения и нефтедобычи способствовало оздоровлению экологической обстановки территории НГДУ с ликвидацией нефтешламовых амбаров, а выделенное органическое сырье в виде нефтеуглеводородов было рационально использовано по назначению.



Рис.2. Схема переработки отходов бурения и нефтедобычи: донных осадков земляных амбаров и нефтезагрязненного грунта.

Всего за время выполнения работ по утилизации и обезвреживанию отходов бурения и нефтедобычи в виде нефтешламов и нефтезагрязненных грунтов по плану хоздоговора №КОАС. SER/030/05 было переработано 1904 м³ (3865 т) нефтезагрязненного сырья, из них 2865 т утилизировано с выделением нефти, а 1000 т обезврежено методом капсулирования.

Годовой экономический эффект от внедрения разработанной в СКТБ КПМС с ОП НАНА технологии утилизации и обезвреживания отходов бурения и нефтедобычи согласно ориентировочного расчета составил 318832 \$ США. При этом была решена важная экологическая проблема ликвидации земляных амбаров – накопителей шлама и санации территории с окружающей средой НГДУ.

С 2006 г по 2008 г СКТБ КПМС с ОП НАНА принимало участие в Международном Проекте № 3322 Украинского Научно-Технологического Центра (УНТЦ). Участники Проекта со стороны СКТБ КПМС с ОП НАНА выполняли работы по теме «Разработка технологий для ликвидации экологических последствий транспортных аварий, военных конфликтов и террористических актов». Аварийные разливы нефти и нефтепродуктов, связанные с чрезвычайным происшествием при их транспортировке железнодорожным транспортом, приводят к катастрофическим последствиям в связи с их пагубным воздействием на окружающую среду, живые и растительные организмы.

С момента залповой эмиссии нефти и

нефтепродуктов на поверхность почвы они вовлекаются в физико-химические процессы: просачивание их в почвенный профиль, испарение, вымывание и ультрафиолетовое облучение их компонентов. Интенсивность протекания обозначенных процессов зависит от почвенно-климатических условий, состава нефти и нефтепродуктов, механического состава и свойств почвы, водно-термического режима почвенного профиля. Нефтяное загрязнение, вызванное воздействием на окружающую среду аварийного разлива нефти и нефтепродуктов, дает не постоянную, а залповую нагрузку на среду, с возникновением экологически опасной ситуации проникновения их в подземные водоносные грунты, разрушения почвенного покрова, загрязнения атмосферы, токсического воздействия на биоту. Предотвращение или максимальное ограничение загрязнения экологической системы нефтью и продуктами её переработки является в аварийной ситуации на транспорте задачей незамедлительного решения в связи с пагубностью их распространения с необратимыми последствиями на все компоненты экосистемы. Технологии ликвидации залповых разливов нефти и нефтепродуктов, вызванные аварией на транспорте, включают в себя локализацию мест разлива и сбор их с поверхности всеми доступными средствами (подручными, адсорбентами и т. д.). Не менее важной проблемой является загрязнение толщи грунта, с очисткой которого напрямую связано восстановление экосистемы в доаварийное состояние. В свете изложенного в СКТБ КПМС с ОП НАНА в рамках выполнения работ по плану Проекта УНТЦ наряду с исследованием процесса миграции нефти и нефтепродуктов в условиях их аварийного разлива разрабатывали технологию очистки нефтезагрязненных грунтов. К началу выполнения работ над проектом в организации был уже накоплен опыт

извлечения нефти из промысловых нефтешламов, полученный при отработке технологии процесса на существующей опытной установке. Процесс извлечения нефти из промысловых нефтешламов отличается от процесса очистки нефтезагрязненного грунта, являющегося результатом аварийного разлива, составом и свойствами нефтезагрязненного сырья. Промысловые нефтешламы представляют собой насыщенные нефтью песчаные породы, сопутствующие нефти при ее добыче. При аварийном разливе нефти и нефтепродуктов внезапной залповой нагрузке будут подвержены почвы самых разных типов, которые присутствуют в природе и через которые пролегают железнодорожные пути. А это глинистые, суглинистые, супесчаные и песчаные почвы и другие. Столь значительные различия в исходном сырье потребовали специальной адаптации технологической схемы существующей опытной установки извлечения нефти из промысловых нефтешламов к технологии очистки нефтезагрязненного грунта, являющегося результатом аварийного разлива нефти.

В этой связи были разработаны основы очистки нефтезагрязненного грунта, содержащего в своем составе илестые частицы размером > 0.001 мм с рекомендациями о расширении аппаратурной линии технологической схемы существующей опытной установки с дополнением её такими аппаратами, как гидроциклон, центрифуга и сепаратор. Такие изменения аппаратурной линии технологической схемы опытной установки стали необходимыми для полноты отделения твердой фазы водной суспензии очищенной почвы и разделения эмульсионной воды на воду и нефть с допустимыми значениями их чистоты. Технологическая схема опытной установки очистки нефтезагрязненного грунта, являющегося результатом аварийного разлива нефти и нефтепродуктов, представлена на рисунке 3.

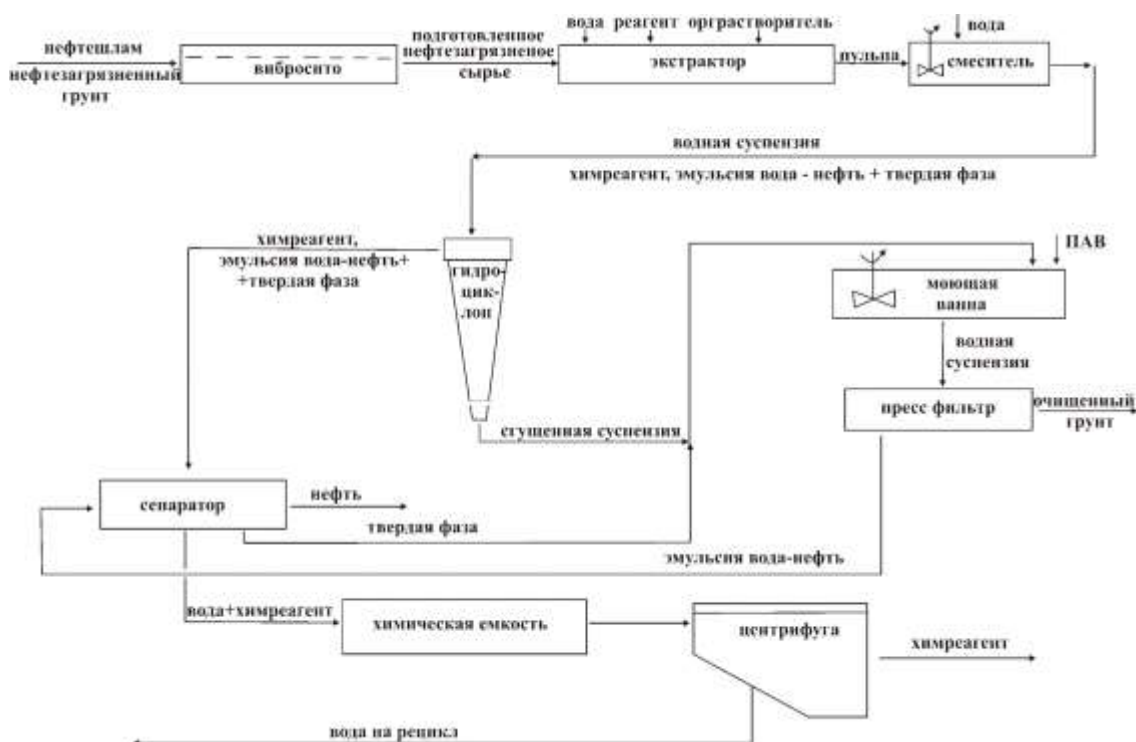


Рис. 3. Технологическая схема опытной установки очистки нефтезагрязненного грунта.

Для удаления части крупноразмерных мехпримесей, способных затруднить работу аппаратов, нефтезагрязненный грунт проходит через вибросито. Процесс очистки состоит из следующих основных стадий:

- подготовка суспензии к отмыву в экстракторе и смесителе,
- сгущение суспензии в гидроциклоне,
- отмыв нефтезагрязненного грунта в моющей ванне,
- выделение очищенного грунта, воды и нефти в сепараторе, центрифуге, пресс-фильтре.

На стадии подготовки водной суспензии грунта в экстракторе и смесителе используется органический растворитель по природе сходный с нефтезагрязнителем, поэтому в дальнейшем он не выделяется и остается в составе выделенной нефти. Опытная установка предназначена для очистки нефтезагрязненного грунта с нефтесодержанием более 10 % отмывом его водным моющим раствором ПАВ с разделением его на очищенную твердую фазу, грунт с остаточным содержанием нефтезагрязнителя в его составе менее 0.15 %, и

жидкую фазу, воду и нефть. Возможен упрощенный вариант установки очистки нефтезагрязненного грунта без оснастки ее аппаратурной линии дорогостоящими аппаратами, такими как сепаратор и центрифуга. В этом варианте на выходе из установки будет формироваться водонефтяная эмульсия с остаточным содержанием механических примесей, которая передается на станцию подготовки нефти.

Для очистки грунта с содержанием нефти (нефтепродуктов) менее 10 % предусматривается использование метода химического воздействия на него капсулированием нефтезагрязнителя гидрофобизованной негашеной известью. Очищенный грунт (глина, гравий и др.), а также капсулированный грунт, не пригодные для сельскохозяйственного применения, используются в виде балласта при строительстве насыпи, отсыпки оснований и площадок дорог. Очищенный грунт, пригодный для использования в сельском хозяйстве, вывозится на поля.

После очистки нефтезагрязненного грунта возможен вариант получения очищенного грунта с нефтесодержанием

выше значения ПДК (для Азербайджанской Республики ПДК в грунте нефти составляет 1.5 г на 1 кг грунта). В этом варианте грунт необходимо доочистить рекультивацией его на поле под открытым небом с использованием разработанного в СКТБ КПМС с ОП НАНА совместно с Институтом почвоведения и агрохимии НАНА метода двухстадийной рекультивации, включающего первую стадию его отмыва водным моющим раствором ПАВ на установке очистки с последующей доочисткой во второй стадии до уровня соответствующего ПДК по нефтесодержанию методов интенсивных агротехнологий [14].

ВЫВОДЫ

1. Описана деятельность СКТБ КПМС с ОП НАНА при решении проблем экологии в экологически неблагоприятных регионах.
2. Составлена схема переработки отходов бурения и нефтедобычи из числа существующих методов воздействия на нефтесодержащее сырье с целью эффективного его обезвреживания и утилизации. В основу составленной схемы положены физико-химический и химический методы воздействия на донные осадки земляных амбаров, нефтешламы и нефтезагрязненный грунт.
3. Разработаны технологии и внедрены процессы утилизации и обезвреживания нефтезагрязненного сырья с большим экономическим эффектом и решена экологическая проблема ликвидации земляных амбаров – накопителей нефтешлама и санации загрязненной нефтью территории.

ЛИТЕРАТУРА

1. Воронцов В.Н. Открытые горные выработки в подготовительных работах при обустройстве нефтегазовых месторождений Среднего Приобья. Сургут.

1999. С. 35.

2. Минигазимов Н.С., Расветалов В.А., Зайнуллин Х.Н. Утилизация и обезвреживание нефтесодержащих отходов. Уфа: Экология. 1999. С. 299.
3. Полигон по утилизации и переработке отходов бурения и нефтедобычи. Принципиальные технологические решения. Кн. 3. Сургут. 1996. С.180.
4. Баширов и др. Техника и технология поэтапного удаления и переработка амбарных шламов. М. Наука. 1992. С. 230.
5. Сметанин В.Л., Казначеева З.В. Обработка нефтешламов. Тез. Докл. 27 научно-технической конференции Пермского политехнического института. Ч.2. Пермь. 1991. С. 43.п
6. Полигон по утилизации и переработке отходов бурения и нефтедобычи: Принципиальные технологические решения. Кн.1. Сургут. 1996. С. 68.
7. Каллимуллин А.А., Волочков Н.С. и др. Экологическая и промышленная безопасность. 2003. №6. С.104.
8. Проспект Фирмы «MEISNER GRUND BAU» 1997.
9. Гамов В. И., Двинских С.В., Керин А.С. Обработка осадка поверхностного стока. М. Стройиздат. 1991. С. 427.
10. Мутуль А.Ф., Беляков Г.Г. Гидрофобизация минеральных компонентов строительных материалов на черных вяжущих. Рига: Изд. АН Лат. ССР. 1955. С.95.
11. Левчановский Г.Н., Егорова З.Ф., Зверьков А.М. Укрепление грунтов гидрофобизованной молотой негашеной известью в Новосибирской области. // Автомобильные дороги. 1961. № 5. С.10.
12. Левчановский Г.Н., Егорова З.Ф. // Труды Западно-Сибирского филиала АН СССР. Новосибирск. 1961. С. 174.
13. Иерусалимская М.Ф., Бочаров В.С. Промышленное производство гидрофобной извести. 1966. С. 59.
14. Гасанов К.С., Абдуллаев Ф.З., Ахмедов В.А. и др. // Хим. проблемы. 2005. № 2. С. 50.

**NEFTŞLAMLARININ VƏ NEFTLƏÇİRKLƏNMİŞ SÜXURLARIN EMALİ SXEMİNİN
SEÇİLMƏSİ, ONLARIN UTILİZASIYA VƏ ZƏRƏRSİZLƏŞDİRİLMƏSİNİN TƏCRÜBİ-
SƏNAYE TEXNOLOQİYALARININ SINAĞI**

Q.S.Həsənov, F.Z.Abdullayev

Ekoloji zərərli regionlarda ekoloji problemlərin həlli ilə əlaqədar, o cümlədən də Abşeron yarımadasının ekoloji problemlərinin həllində AMEA MXKE Tİ XKTB-nin fəaliyyəti qeyd edilmişdir. Neft tərkibli xammala mövcud təsir üsullarından istifadə etməklə qazma və neftçixarma tullantılarının emalı sxemi seçilmişdir. Tərtib edilmiş sxemin əsasını neftşamları, neftləçirklənmiş süxurları və torpaq ambarlarının dib çöküntülərinə fiziki-kimyəvi və kimyəvi təsir təşkil edir. Böyük iqtisadi effektlə neftləçirklənmiş xammalın utilizasiyası və zərərsizləşdirilməsi prosesinin texnologiyası işlənmiş və tətbiq edilmişdir.

**CHOICE OF THE SCHEME OF PROCESSING OILSHLUMS AND OIL-POLLUTED
SOIL, EXPERIMENTAL-INDUSTRIAL TEST OF TECHNOLOGY OF THEIR
UTILIZATION AND NEUTRALIZATION**

G.S.Hasanov, F.Z.Abdullaev

Activities of SDEO CTMR ANAS have been described arising from the solution of ecological problems of ecologically unsuccessful regions including the solution of environmental problems of Absheron peninsula. The scheme of processing of waste products of drilling and oil extraction has been chosen to proceed from existing methods of influence on oil containing raw materials. On the basis of the scheme, physical-chemical and chemical methods of influence on ground deposits of earthen barns, oilshlums and the oil-polluted have been identified. Technologies are developed and processes of utilization and neutralization of the oil-polluted raw materials with great economic benefits are introduced.