

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и инженерной экологии

(наименование института полностью)

Кафедра «Рациональное природопользование и ресурсосбережение»

(наименование кафедры)

18.03.02 Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии,
нефтехимии и биотехнологии

(код и наименование направления подготовки, специальности)

Рациональное природопользование, рециклинг и утилизация отходов

(направленность (профиль)/специализация)

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

на тему Разработка технологии разрушения водно-нефтяных эмульсий

Студент	С.Н. Моисеева	
	(И.О. Фамилия)	(личная подпись)
Руководитель	М.В. Кравцова	
	(И.О. Фамилия)	(личная подпись)
Консультанты	В.В. Петрова	
	(И.О. Фамилия)	(личная подпись)
	О.А. Головач	
	(И.О. Фамилия)	(личная подпись)

Допустить к защите

Заведующий кафедрой к.п.н., доцент М.В. Кравцова

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

(личная подпись)

« » 2019г.

Тольятти 2019

АННОТАЦИЯ

Бакалаврскую работу выполнила: Моисеева С.Н.

Тема бакалаврской работы: Разработка технологии разрушения водно-нефтяных эмульсий.

Научный руководитель: Кравцова М.В.

Целью работы является снижение антропогенной нагрузки за счет уменьшения размещенных нефтешламов при использовании технологии разрушения водно-нефтяных эмульсий для получения вторичного продукта.

Объектом темы исследования является нефтешламы, накопленные в шламовых амбарах предприятия АО «Самаранефтегаз».

Бакалаврская работа изложена на 42 листах, включает 12 таблиц, 3 рисунка, список из 30 используемых источников.

Бакалаврская работа состоит из введения, двух разделов, заключения и списка используемых источников. Во введении сформулированы цели и задачи исследования, обоснована актуальность выбранной темы.

В первом разделе рассмотрен теоретический анализ и литературный обзор разрушения водно-нефтяных эмульсий. Дан анализ качества нефтешлама и его влияние на процесс разрушения водно-нефтяных эмульсий. Проанализированы методы по разрушению водно-нефтяных эмульсий.

Во втором разделе лабораторными исследованиями определен компонентный состав донного нефтешлама, проведен патентный поиск в области технологий по разрушению водно-нефтяных эмульсий, подобрана технология его разрушения и выполнен расчет материального и теплового балансов. Проведен эколого-экономический расчет эффективности предлагаемой технологии по разработке технологии разрушения водно-нефтяных эмульсий.

В заключении приведены основные выводы о проделанной работе.

ABSTRACT

The topic of the given diploma paper project is «Development of technology for the destruction of water-oil emulsions».

The aim of the work is to reduce the anthropogenic load by reducing the placed sludge when using the technology of destruction of water-oil emulsions to obtain secondary products.

The object of the research is the oil sludge accumulated in the sludge barns of the enterprise of JSC "Samaraneftegaz".

The bachelor's work consists of an introduction, two chapters, conclusion and a list of sources used. In the introduction, the purpose and objectives of the study are formulated, the relevance of the chosen topic is justified.

The bachelor's work is presented on 42 sheets, includes 12 tables, 3 figures, a list of 30 used sources.

The first section considers the theoretical analysis and literature review of the destruction of water-oil emulsions. An analysis of the quality of sludge and its impact on the process of destruction of water-oil emulsions is given. Methods for the destruction of water-oil emulsions are analyzed.

In the second section, with the help of the laboratory studies we determined the component composition of the bottom oil sludge, conducted a patent search in the field of technologies for the destruction of water-oil emulsions, selected the technology of its destruction, and calculated the material and heat balances. An environmental-economic calculation of the effectiveness of the proposed technology for the development of the technology of destruction of water-oil emulsions was carried out.

The results of the study show that the chosen method has a positive impact on the secondary use of oil sludge and allow the use of processed products in various industries. In conclusion, the main conclusions about the work are made.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	5
1 Теоретический анализ проблемы разрушения водно-нефтяных эмульсий	7
1.1 Литературный обзор по теме исследования	7
1.2 Анализ качества нефтешлама и его влияние на процесс разрушения водно-нефтяных эмульсий	8
1.3 Обзор методов по разрушению водно-нефтяных эмульсий	11
2 Разработка технологии разрушения водно-нефтяных эмульсий	13
2.1 Экспериментальный анализ нефтешлама	13
2.2 Анализ существующих технологических решений по реализации разрушения водно-нефтяных эмульсий	25
2.3 Выбор эффективной технологии разрушения водно-нефтяных эмульсий	28
2.4 Совершенствование технологии разрушения водно-нефтяной эмульсии	29
2.5 Расчет материального баланса	30
2.6 Эколого-экономическое обоснование	35
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	40
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ	41

ВВЕДЕНИЕ

В результате техногенной деятельности человека одним из основных источников загрязнения окружающей среды являются предприятия нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности. Вследствие аварийных ситуаций, а также в ходе производственной деятельности предприятий нефтедобычи и нефтепереработки в России накопилось большое количество нефтешламов.

Во время эксплуатации нефтяных месторождений неминуемо образование стойких водонефтяных эмульсий, свойства которых изменчивы во времени и зависят от большого количества факторов. Стабильность таких систем сильно увеличивается при длительном хранении в открытых амбарах и прудах. Происходит это по причине «старения» эмульсий, уплотнения и упрочнение во времени бронирующих оболочек на каплях воды, испарения легких фракций, осмоления нефтепродуктов, увеличения механических примесей за счет атмосферной пыли и т.д.

Переработка нефтешламов является сложной технической и технологической задачей, обусловленной прежде всего стойкой нефтяной эмульсией с большим содержанием механических примесей. Главной ее задачей является разделение на три части: воду, механические примеси и углеводородную часть.

Для разделения нефтяных эмульсий применяются различные способы, каждый из которых имеет свои преимущества и недостатки. Эти методы характеризуются высокими капитальными и эксплуатационными затратами, нестабильным эффектом по разрушению эмульсий. Поэтому актуальными задачами являются совершенствование существующих и разработка новых эффективных методов разделения нефтяных эмульсий.

Актуальность работы:

1. Нефтедержавщие отходы имеют разнообразный спектр загрязняющих веществ, что затрудняет подбор эффективного метода их утилизации.

2. Отчуждение большого количества площадей предназначенных для размещения нефтедержавщих отходов в общем объеме.

Целью бакалаврской работы является снижение антропогенной нагрузки за счет уменьшения размещенных нефтешламов при использовании технологии разрушения водно-нефтяных эмульсий для получения вторичного продукта.

Объект исследования: технология разрушения водно-нефтяных эмульсий.

Предмет исследования: нефтедержавщие отходы, размещенные в шламовых амбарах на предприятии АО «Самаранефтегаз».

Задачи работы:

1. Провести теоретический анализ проблем технологий разрушения водно-нефтяных эмульсий.

2. Совершенствование технологи по разрушению водно-нефтяных эмульсий.

1 Теоретический анализ проблемы технологии разрушения водно-нефтяной эмульсии

1.1 Литературный обзор по теме исследования

Проблема утилизации нефтешлама занимался Десяткин А. А., разработал физико-химическую технологию утилизации нефтешламов с применением реагентов и методов сепарации и центрифугирования [1]. Физические методы переработки нефтешламов занимался Дудышев В. Д. [2].

Комплексная установка, разработанная Alfa Loyal Oil Fied. Ltd, позволяет переработать все виды нефтешламов в ценные товарные продукты. При эксплуатирование установки и обеспечения её нефтешламом с номинальной характеристикой обеспечивается получение следующих продуктов переработки: нефтяная фаза с содержанием воды не более 1%, механическими примесями не более 0,05%, очищенная вода, шлам. Изменение параметров номинального сырья будет отражаться на эффективности разделения сепарирующей установки и может привести к снижению её производительности [3].

Лаптев А.В. в своей работе поднимает проблему утилизации нефтяных отходов, дает описание способов, позволяющих не только решить проблему переработки нефтешламов, а так же получить прибыль за счет повторного использования или реализации восстановленного нефтепродукта. Рассматривает сепарационные установки компании Flottwegна базе трех фазного декантера, с помощью которого нефтешлам можно эффективно разделить на три фазы [8].

Куцуев К.А в своей работе «Технология переработки эмульсионного нефтешлама» В результате исследования процесса термофизического обезвоживания (ТФО) эмульсионного нефтешлама выявил основные закономерности динамики процесса термофизического обезвоживания эмульсионного нефтешлама. Автором была разработана математическая модель пленочного противоточного испарителя [9].

В работе Силина М.А., Магадовой Л.А., Николаевой Н.М., Учаева А.Я. «Разработка деэмульгирующего состава для разрушения шламовой эмульсии». Работа посвящена разработке деэмульгирующего состава для разрушения шламовой эмульсии. С применением метода математического планирования эксперимента разработана композиция деэмульгаторов, содержащих серу и фосфор. Создан деэмульгирующий состав, который содержит электролит, деэмульгирующую композицию и флокулянт, обеспечивающий обезвоживание эмульсии до требуемого уровня [10].

Известны различные способы переработки нефтешламов: диспергирование, флотация, деэмульгирование, деструкция, стерилизация, экстракция и другие механические и химические способы [11].

Одним из наиболее малоизученных способов разделения водонефтяных эмульсий и, в частности, нефтешламов является эффект вымораживания воды из эмульсионной среды. В работе Ермеева А. М., Елпидинского А. А., «Обезвоживание нефтешлама методом воздействия низких температур» рассмотрена возможность применения низких температур в процессе обезвоживания нефтешлама. Так же дана оценка механическому воздействию на замерший нефтешлам, как способу повышения эффективности его разделения. В ходе исследования было выявлено, что наибольшее отделение воды наблюдалось при сочетании медленного замораживания и медленного оттаивания [12].

1.2 Анализ качества нефтешлама и его влияние на процесс разрушения водно-нефтяных эмульсий

Состав нефтешлама зависит от:

- источника образования;
- времени и места хранения;
- влияние на него условий окружающей среды.

Виды нефтешлама с варьирующими концентрациями качественного состава представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Состав нефтешламов

Нефтешлам	Нормативные показатели, %					
	Механические Примеси	Нефть, нефтепродукты	Асфальтены	Смолы	Парафины	Вода
Замазученный грунт	50-90	До 10	-	-	-	До 20
Донный нефтешлам	15-20	10-30	6,5	18	2,5	До 60
Продукты зачистки резервуаров	5-10	50-70	42	20	5,6	25- 40
Ловушечная нефть	0,05-0,5	70-90	4-15	10-45	2-10	До 15
Буровые шламы	11-25	7-14	-	-	-	75- 90
Амбарные нефтешламы	0,5-1,5	90-95	9,5	-	3	1,5-5
Водонефтяная эмульсия	1,5-15	30-80	5-10	10-20	3-9	До 70

Нефтесодержащие отходы размещаются на специализированных площадках без какой-либо сортировки. При размещении отходов на открытых площадках происходят следующие процессы:

- разделение по фазам;
- размножение микроорганизмов;
- накопление осадков,
- окислительные процессы.

В данной работе был рассмотрен шламоилонакопитель №1 (рисунок 1) расположенный в Кинель-Черкасском районе Самарской области рядом с городом Отрадный в 4,58 км от его границ.



Рисунок 1 – Шламоилонакопитель №1

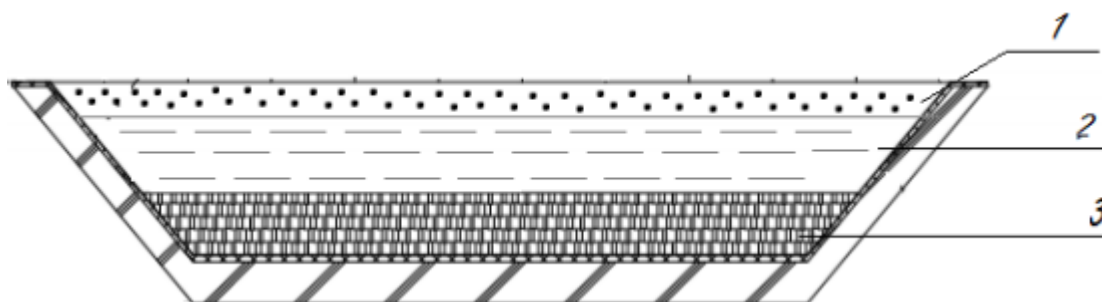
Шламонакопитель введен в пользование в 1977 году. Занимаемая площадь 43 100 м². Вместимость 161 606,250 м³ (155 142,000 т). На данный момент занято 44 715 м³ (40 690,65 т) [10].

При долгом хранении в открытых амбарах, нефтешлам образует слои, при котором верхний слой – нефтесмазученный слой, средний слой - водоэмульсионный слой, нижний слой – донный шлам. Свойства слоёв нефтешлама в амбаре представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Свойства слоев нефтешламов [8]

Параметр	Верхний слой	Средний слой	Нижний слой
Плотность, г/м ³ при 20 °С	0,885-0,988	0,988-1,05	1,05-1,53
Содержание воды, %	≤ 20	≈90 %	≈35
Содержание нефти, %	81-98	≤ 10	10-44

Как видно из таблицы, верхний слой по свойствам близка к сырой первоначальной нефти, но под воздействием атмосферных осадков и солнечных лучей испаряются легкие фракции нефти, воды, нефтешлам переходит в пастообразную менее вязкую форму. На рисунке 2 показано разделение нефтешлама по слоям.



1-нефтезамазочный слой; 2 - водоэмульсионный слой; 3 - донный шлам

Рисунок 2– Разделение нефтешлама по слоям

Нефтешламы, представляют собой различные устойчивые эмульсии, постоянно изменяющиеся от влияния условий окружающей среды и различных процессов, протекающих в них. При длительном хранении состава нефтешлама в открытых амбарах устойчивость его связей становится прочнее. С течением времени происходит естественное старение эмульсий за счет уплотнения и упрочнения бронирующих оболочек на каплях воды, испарения легких фракций углеводородов, окисления и осмоления нефтепродуктов, попадания внешних механических примесей неорганического происхождения, накопления атмосферных осадков, развития микроорганизмов. Это приводит к частичному обезвреживанию

шлама, однако в связи с наличием большого количества солей и нефтепродуктов при общем недостатке кислорода процесс обезвреживания протекает десятки лет. В таблице 3 указаны основные физико-химические свойства нефтешлама.

Таблица 3 – Физико-химические свойства нефтешламов

Характеристика	Показатели исходного продукта	
	жидкий нефтешлам	твёрдый нефтешлам
Тип нефтешлама		
Содержание воды, %	50	25
Содержание углеводородов, %	5-90	45
Размер твердых частиц, мм	5	150
Температура застывания, °С	+10	+3
Вязкость, сСт	1000	-
Температура вспышки в закрытом виде, °С	не ниже 45	не ниже 45

1.3 Обзор методов по разрушению водно-нефтяных эмульсий

Как и любое загрязняющие вещества отходы нефтеперерабатывающих предприятий негативно воздействуют на окружающую среду. Нефтеотходы относятся к 3 классу, они нарушают естественное равновесие в экосистемах, еще одним негативным воздействием на окружающую среду является экранизация солнечного излучения. В процессе такого явления нарушается газообмен и процессы испарения. Нефтяные пленки проникая в почву и водные объекты нарушают нормальную работу экосистемы.

Основным загрязняющим веществом воздуха от нефтешлама являются углеводороды. Одной из основных опасностей контакта нефтешлама и окружающей среды является его высокая степень растворимости жидкости, в том числе, и в воде, в результате которой происходит насыщение опасными элементами других веществ. Попадание загрязняющих веществ в почвенные

покровы влечет за собой ухудшение защищенности подземных вод и нарушение микробиоценоза.

Все вышеперечисленные опасные последствия загрязнения нефтешламами обязывает предприятия переработки нефтешлама к соблюдению обязательных правил по организации, хранению и транспортировке таких отходов.

Широкий спектр физико-химических свойств нефтешламов предопределяет разнообразие технологий и утилизации. Несмотря на множество методов и технологий утилизации нефтешламов, ни один из них не является достаточно технологичным и универсальным для различных категорий нефтешламов.

По виду воздействия на эмульсию методы утилизации нефтешламов можно подразделить на две группы – с разрушением эмульсии и без разрушения.

Таблица 4 – Способы разрушения эмульсий

Физическое воздействие	Тепловое	Нагрев
	Кинетическое в т.ч.	Отстаивание
		Разделение в поле центробежных сил
	Электромагнитное волновое, электростатическое воздействия	Электростатические поля
		Применение ВЧ и СВЧ, электромагнитных колебаний
		Применение ультразвуковых волн
		Воздействие магнитных полей
	Механическое	Применение электростатических полей
		Перемешивание
		Использование гидродинамических эффектов
Промывка в слое воды		
Химическое воздействие	Снижение влияния стабилизаторов	ФильТРование под давлением
		Применение <u>деэмульгаторов</u>
	Нейтрализация стабилизаторов, в т.ч.	Применение диспергентов
		Растворение стабилизаторов
		Применение <u>флокулянтов</u>
		Флотация

При утилизации нефтешламов с разрушением эмульсии продукцией является сырье, доведенное до определенного качества, требуемого для его дальнейшего использования.

Анализ существующих методов и технологий утилизации нефтешламов позволил их классифицировать по способу воздействия. В таблице 4 представлена классификация принципов утилизации нефтешламов по физико-химическому воздействию.

2 Разработка технологии разрушения водно-нефтяных эмульсий

2.1 Экспериментальный анализ нефтешлама

Предметом исследования является нефтешлам накопленный в шламовых амбарах АО «Самаранефтегаз». Для изучения взят нижний-донный слой отстойника. Экспериментальная часть проводилась в лабораторных условиях в соответствии с методиками.

Определение влажности

Ход работы:

Влажность определяли как отношение массы воды, удаленной из шлама высушиванием до постоянной массы, к массе влажного шлама.

- 1) Взяли навеску массой 100,41 г
- 2) Поместили в заранее высушенный, взвешенный и пронумерованный бюкс и плотно закрыли крышкой
- 3) Пробу шлама предварительно выпарили на водяной бане
- 4) Бюкс открыли и вместе с крышкой поместили в нагретый сушильный шкаф и высушивали при температуре 105°C в течение 5 часов. Охладили до комнатной температуры в эксикаторе в течение 30 минут, взвесили с точностью до второго десятичного знака (масса 91,85 г)
- 5) Снова поместили бюкс в сушильный шкаф с температурой 105°C на 30 минут, после охладили в эксикаторе 30 минут и взвесили (масса 91,78 г.). Из-за большой разницы в массе (более 0,02 г) повторили этот пункт
- 6) Поместили бюкс в сушильный шкаф с температурой 105°C на 30 минут, после охладили в эксикаторе 30 минут и взвесили (масса 91,76 г.) За результат приняли наименьшую массу.

Вычислили влажность по формуле:

$$W = \frac{(m_1 - m_2)}{m_1} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где m_1 - масса влажной пробы, (разность масс бюкса с влажным осадком и пустого бюкса, г;

m_2 - масса пробы, высушенной при 105°C, (разность масс бюкса с высушенной пробой и бюкса стаканчика, г.

$$W = \frac{(100,41 - 91,76)}{100,41} \cdot 100\% = 8,61\%$$

Определение массовой концентрации хлорид-ионов

ПНД Ф 16.2.2:2.3:3.28-02

Настоящая методика предназначена для измерения массовой концентрации хлоридов в твердых и жидких отходах производства и потребления, осадках, шламах, активном иле очистных сооружений, донных отложениях природных и искусственно созданных водоемов меркурометрическим методом.

Массовую концентрацию хлорид-ионов вычислили по формуле [4]:

$$K = \frac{m_1 \cdot 1000}{M_1 \cdot c_1 \cdot V}, \quad (2)$$

где m_1 - масса навески, г;

M_1 - молярная масса хлора (35,5 г/моль);

c_1 - заданная молярная концентрация вещества в растворе, моль/дм³;

V - объем исходной пробы, см³.

$$K = \frac{100410}{35,5 \cdot 0,1 \cdot 100,41} = 2,82 \text{ г}$$

Определение массовой концентрации хлорид-ионов

ПНД Ф 16.2.2:2.3:3.28-02

Настоящая методика предназначена для измерения массовой концентрации хлоридов в твердых и жидких отходах производства и

потребления, осадках, шламах, активном или очистных сооружений, донных отложениях природных и искусственно созданных водоемов меркурометрическим методом.

Массовую концентрацию хлорид-ионов вычислили по формуле [4]:

$$K = \frac{m_1 \cdot 1000}{M_1 \cdot c_1 \cdot V} \quad (2)$$

где m_1 - масса навески, г;

M_1 - молярная масса хлора (35,5 г/моль);

c_1 - заданная молярная концентрация вещества в растворе, моль/дм³;

V - объем исходной пробы, см³.

$$K = \frac{100410}{35,5 \cdot 0,1 \cdot 100,41} = 2,82 \text{ г}$$

Определение механических примесей

ГОСТ 6370-83

Настоящий стандарт распространяется на нефть, жидкие нефтепродукты и присадки и устанавливает метод определения механических примесей.

Сущность метода заключается в фильтровании испытуемых продуктов с предварительным растворением медленно фильтрующихся продуктов в бензине или толуоле, промывании осадка на фильтре растворителем с последующим высушиванием и взвешиванием.

Ход работы:

1) В стакан поместили подготовленную пробу шлама, массой 50,4 г. и разбавили подогретым растворителем (толуолом), объемом 250 мл.

2) Содержимое стакана фильтровали через подготовленный бумажный фильтр, помещенный в стеклянную воронку.

3) Фильтр высушивали в сушильном шкафу при температуре 105°C 45 минут.

4) Затем закрывали крышкой и охлаждали в течение 30 минут. После взвесили на аналитических весах.

Повторные высушивания фильтра так же, как и последующие охлаждения, проводили в течение 30 минут.

Массовую долю механических примесей в процентах вычислили по формуле [6]:

$$X = \frac{m^1 - m^2}{m^3} \cdot 100\%, \quad (3)$$

где m_1 - масса стаканчика для взвешивания с бумажным фильтром и механическими примесями, г;

m_2 - масса стаканчика для взвешивания с чистым подготовленным бумажным фильтром, г;

m_3 - масса пробы, г.

$$X = \frac{73,2940 - 50,23}{50,42} \cdot 100\% = 45,75\%$$

Определение массовой доли нефтепродуктов

ПНД Ф 16.1:2:2:2:2.3:3.64-10

Определение массовой доли нефтепродуктов основано на их экстракции из образца воздушно-сухой пробы хлороформом, отделении от полярных соединений методом колоночной хроматографии после замены растворителя на гексан и количественном определении гравиметрическим методом.

Ход работы:

Взяли 2 навески массой $m_1=5,05$ г и $m_2=5,05$ г. Навески поместили в колбы вместимостью 150 см^3 , смочили хлороформом.

Затем 3 раза провели экстракцию путем добавления 10 см^3 хлороформа до получения экстракта без цвета. Время проведения каждой экстракции 5-10 минут. Экстракты отфильтровали через фильтр «красная лента». Остаток в колбе промыли 5 см^3 хлороформа.

Хлороформный экстракт выпаривали. Когда в колбе осталось 10-15 см^3 жидкости отгонку прекратили. Содержимое колбы слили в стаканчик

вместимостью 50 см³, колбу дважды промыли хлороформом по 5-10 см³, эти 2 порции слили в тот же стаканчик, который поместили в вытяжной шкаф для испарения. Оставшийся в стаканчике после испарения хлороформа осадок растворили 5-10 см³гексана. Полученный раствор пропустили через хроматографическую колонку для избавления от полярных соединений. После того как над оксидом алюминия останется слой раствора 1-2 см колонку промывали 3мя порциями гексана по 2 см³, предварительно ополоснув им стаканчик. Прошедший раствор собрали в стаканчик. Гексан испарили при комнатной температуре. После испарения стаканчик взвесили.

Содержание нефтепродуктов (X) вычислили по формуле [5]:

$$X = \frac{A}{B} \cdot 1000, \quad (4)$$

где А - найденное количество нефтепродуктов, мг;

В - навеска образца, взятая для анализа, г.

$$X = \frac{2,03}{5,00} \cdot 100 \% = 40,64 \%$$

$$X = \frac{2,04}{5,05} \cdot 100 \% = 40,63 \%$$

Биотестирование. Дафнии. Определение токсичности

ПНД Ф Т 14.1:2:3:4.12-06 ; Т 16.1:2:2.3:3.9-06

Ход работы:

Взяли навеску пробы шлама массой 100,14 г. Добавили 400 см³ горячей дистиллированной воды. Перемешали до однородности состава. Раствор профильтровали через фильтр «белая лента». рН получившейся водной вытяжки =7,9.

Подготовленную к биотестированию вытяжку в объеме 100 см³ перенесли в стеклянный стакан емкостью 100-200 см³. В четыре аналогичных стакана добавили по 180 см³ культивационной воды. После этого в первый из них перенесли 20 см³ водного экстракта, во второй, третий и четвертый - по 20 см³, соответственно, из первого, второго и третьего стаканов. Наряду с

разбавленной тестируемой водой в отдельные стаканы внесли 180 см³ исходной вытяжки для тестирования и 180 см³ контрольной (культивационной) воды. Получили 6 следующих вариантов тестируемых проб объемом 180 см³ каждая, включая контрольную пробу:

1. Исходная (не разбавленная) водная вытяжка, 100%;
2. Вытяжка, разбавленная в 10 раз, 10%;
3. Вытяжка, разбавленная в 100 раз, 1%;
4. Вытяжка, разбавленная в 1000 раз, 0,1%;
5. Вытяжка, разбавленная в 10000 раз, 0,01%;
6. Контрольная вода.

Во флаконы поместили по 50 см³ исследуемой воды. В них же поместили по десять дафний в возрасте 6 - 24 ч. Пробы воды и тест-организмы поместили во вращающуюся кассету устройства для экспонирования рачков У ЭР-03. Учет смертности дафний в опыте и контроле проводили спустя 24 часа и 48 часов. В таблице 5 представлены результаты эксперимента биотестирования на тест - организмах дафниях за 24 и 48 часов.

Таблица 5 – Результаты биотестирования

	Кол- во дафний изначально	24 часа эксперимента	48 часов эксперимента
0%	10	10	10
	10	10	9
	10	10	10
0,01%	10	10	8
	10	9	7
	10	10	8
0,1%	10	9	7
	10	9	8

Продолжение таблицы 5

	Кол- во дафний изначально	24 часа эксперимента	48 часов эксперимента
	10	9	6
1%	10	8	6
	10	7	6
	10	8	7
10%	10	7	6
	10	7	6
	10	6	4
100%	10	4	0
	10	5	0
	10	5	0

Обработка результатов:

При определении острой токсичности нефтешлама устанавливали:

- среднюю летальную кратность разбавления вод, водных вытяжек, вызывающую гибель 50% тест-объектов за 48-часовую экспозицию (ЛКР₅₀₋₄₈);

- безвредную кратность разбавления вод, водных вытяжек, вызывающую гибель не более 10% тест-объектов за 48-часовую экспозицию (БКР₁₀₋₄₈).

Для определения острой токсичности рассчитали процент погибших в тестируемой воде дафний (А,%) по сравнению с контролем по формуле [2]:

$$A = \frac{x_k - X_T}{x_k} \cdot 100\%, \quad (5)$$

где x_k - количество выживших дафний в контроле (среднее значение из трех параллельных определений);

X_T - количество выживших дафний в тестируемой воде (среднее значение из трех параллельных определений).

$$A_1 = \frac{10^{-8}}{10} \cdot 100\% = 20\%$$

$$A_2 = \frac{10^{-7}}{10} \cdot 100\% = 30\%$$

$$A_3 = \frac{10^{-6}}{10} \cdot 100\% = 40\%$$

$$A_4 = \frac{10^{-5}}{10} \cdot 100\% = 50\% \text{ - ЛКР - летальная}$$

кратность разбавления

$$A_5 = \frac{10^{-0}}{10} \cdot 100\% = 100\%$$

Величину БКР₁₀₋₄₈ рассчитали по формуле [2]:

$$\text{БКР}_{10-48} = 10^{\frac{(\lg P_6 - \lg P_M) \cdot (A_M - 0,1)}{A_M - A_6}} + \lg P_M, \quad (6)$$

где P_6 -величина разбавления (наибольшая), при которой процент погибших дафний в тестируемой воде был ниже 50%;

P_M -величина разбавления (наименьшая), при которой процент погибших дафний в тестируемой воде был выше 50 %;

A_M и A_6 -величины A , соответствующие этим разбавлениям, выраженных в долях единицы.

$$\text{БКР}_{10-48} = \frac{(\lg 10\,000 - \lg 1000) \cdot (0,3 - 0,1)}{0,3 - 0,2} + \lg 1000 = 10^5 = 100\,000 \text{ раз}$$

Отсюда следует, что концентрация пробы является безвредной для дафний.

Биотестирование. Хлорелла. Определение токсичности

ПНД Ф Т 14.1:2:3:4.10-04 ; Т 16.1:2:2.3:3.7-04

Ход работы:

Подготовленную к биотестированию вытяжку в объеме 100 см³ перенесли в стеклянный стакан емкостью 200 см³. Для получения ряда разбавлений анализируемой пробы, кратных десяти, в четыре аналогичных стакана добавили по 45 см³ дистиллированной воды. После этого в первый из

них перенесли 5 см³ водного экстракта, во второй, третий и четвертый - по 5 см³, соответственно, из первого, второго и третьего стаканов. 5 см³ из последнего стакана отбросили. Наряду с разбавленной тестируемой водой в отдельные стаканы внесли 45 см³ исходной вытяжки для тестирования и 45 см³ контрольной (дистиллированной) воды. Таким образом, получили 6 вариантов объемом 45 см³:

1. Контрольная проба;
2. Исходная (неразбавленная) водная вытяжка;
3. Вытяжка, разбавленная в 10 раз;
4. Вытяжка, разбавленная в 100 раз;
5. Вытяжка, разбавленная в 1000 раз;
6. Вытяжка, разбавленная в 10000 раз.

Перед биотестированием культуру водоросли выращенную на 50%-ной среде Тамия фильтровали и разбавили до оптической плотности 0,125 +/- 0,005 50%-ной средой Тамия. Тест-культуру водоросли внесли по 2 мл в 6 стаканов с 48 мл контрольной и тестируемых проб воды.

Содержимое каждого стакана разлили по 6 мл во флаконы-реакторы (по 4 флакона на каждый вариант тестируемой воды, включая контрольную пробу). В таблице 6 представлены результаты эксперимента биотестирования на тест - организме хлорелле.

Таблица 6 – Результаты биотестирования хлореллы

Концентрация	Плотность
0%	0,136
	0,141
	0,156
	0,162
0,01%	0,153
	0,151

Продолжение таблицы 6

Концентрация	Плотность
	0,146
	0,142
0,1 %	0,130
	0,168
	0,137
	0,151
1 %	0,120
	0,115
	0,125
	0,108
10 %	0,096
	0,146
	0,124
	0,094
100 %	0,056
	0,035
	0,055
	0,055

Рассчитали относительную разницу средней величины оптической плотности для каждого разведения по сравнению с контролем [3]:

$$I = \frac{D_k - D_0}{D_k} \cdot 100\%, \quad (7)$$

где D_k и D_0 - средние значения оптической плотности в контроле и в опыте, соответственно.

$$I_1 = \frac{0,1488 - 0,148}{0,1488} \cdot 100\% = 0,54\%$$

$$I_2 = \frac{0,1488 - 0,1465}{0,1488} \cdot 100\% = 1,55\%$$

$$I_3 = \frac{0,1488 - 0,1170}{0,1488} \cdot 100\% = 21,37\%$$

$$I_4 = \frac{0,1488 - 0,1150}{0,1488} \cdot 100\% = 22,72\%$$

$$I_5 = \frac{0,1488 - 0,0503}{0,1488} \cdot 100\% = 66,2\%$$

Величину токсичной кратности разбавления рассчитали по формуле [3]:

$$\text{TKP} = 10^{\frac{(\lg P_6 - \lg P_M) \cdot (I_M - 0,2)}{I_M - I_6}} + \lg P_M, \quad (8)$$

$$\text{TKP} = 10^{\frac{(\lg 1000 - \lg 100) \cdot (0,21 - 0,2)}{0,21 - 0,155}} + \lg 100 = 10^{2,18} = 151,36 \text{ раз}$$

В соответствии с таблицей 7 определили класс опасности нефтешлама.

Таблица 7 – Определение класса опасности

Класс опасности	TKP
1	>10000
2	от 10000 до 1001
3	от 1000 до 101
4	<100
5	1

Из полученных расчетов величины токсичной кратности разбавления получили значение класса опасности, относящее нефтешлам к 3 классу умеренно-опасных отходов.

В таблице 8 показаны результаты проведенных опытов в соответствии с применяемыми методиками.

Таблица 8–Качественные характеристики нефтешлама

Наименование показателей	Методика	Результат
Плотность нефтешлама при 20° С, кг/м ³	ГОСТ 3900	891
Плотность обезвоженного нефтешлама, кг/м ³	ГОСТ 3900	1220
Содержание воды в нефтешламе, %	ГОСТ 2477	8,61
Содержание мехпримесей, %	ГОСТ 6370	40,75
Содержание хлористых солей, г	ГОСТ 21534	2,82
Содержание нефтепродуктов, %	ПНД Ф 16.1:2:2:2:2.3:3.64-10	38
Содержание ароматических углеводородов, г	ГОСТ 6994-74	11,17

На исследование был предоставлен третий - нижний донный слой шламонакопителя. Опыты проводились с периодичностью раз в полгода, что показывает изменение качественного состава с течением времени. По данным проведенных работ были получены результаты, представленные на в таблице 9.

Таблица 9 – Качественный состав нефтешлама

	Вода, %	Механические примеси, %	Нефтепродукты, %
Июль, 2018 г.	13,61	45,75	40,64
Декабрь, 2018 г.	12,14	46,89	40,97
Июнь, 2019 г.	10,64	47,34	41,75

2.2 Анализ существующих технологических решений по реализации разрушения водно-нефтяных эмульсий

Для определения подходящей методики разрушения водно-нефтяных эмульсий необходимо провести предварительный анализ существующих технологий. Результаты патентного поиска технологий и их технические особенности внесены в таблицу 10.

Таблица 10 – Результаты патентного поиска по разрушению водно-нефтяных эмульсий

№ документа	Дата публикации	Патентообладатель	Авторы	Название	Достоинства	Недостатки	Ссылка
RU 2536897 C1	27.12.2014	Общество с ограниченной ответственностью «РосЭкология» (RU)	Новахов Гаврил Бобович Борисович	Способ переработки нефтесодержащих отходов	Нефтяная фракция используется как товарная продукция, а техническая вода направлена на вторичное использование либо в систему поддержания пластового давления. Механические примеси реализуют как товарную продукцию.	Высокая стоимость реагентов, неприменим для трудно расслаиваемых высоковязких нефтешламов, сложное аппаратное оформление процесса.	[20]
RU 2148035 C1	27.04.2000	Хазиев Нагим Нуриевич	Хазиев Нагим Нуриевич	Способ обработки нефтешлама	Повторное использование соленой воды.	Большие энергозатраты, требует довольно сложного специального оборудования для создания магнитного поля и осуществления рециркуляции соленой воды.	[21]

Продолжение таблицы 10

№ документа	Дата публикации	Патентообладатель	Авторы	Название	Достоинства	Недостатки	Ссылка
RU 2465219 C1	27.10.2012	Общество с ограниченной ответственностью «КОАТЕК»	Исьянов Фарит Талгатович (RU), Корх Леонид Моисеевич	Способ утилизации нефтешлама из шламонакопителя	Разделение нефтешлама на нефтепродукты, воду и мехпримеси	□	[22]
RU 2396219 C1	10.08.2010	Зоркин Евгений Максимович (RU)	Зоркин Евгений Максимович	Способ обработки нефтешлама	–	–	[23]
RU 2116265 C1	27.07.1998	Зоркин В.А., Бушуева Н.Н., Айсин Е.Х.	Зоркин В.А., Бушуева Н.Н., Айсин Е.Х.	Способ очистки нефтяных шламов и грунтов	Нефтепродуктовую фазу используют как котельное топливо, водную фазу выводят и направляют на размыв донного осадка в шламонакопитель.	Длительное осуществление способа, применение растворителя, наличие неутилизированного осадка-механических примесей.	[24]
RU 95660 U1	10.07.2010	Закрытое акционерное общество «Полигон-ЛТД»	Шарафутдинов Риф Габдрауфрович Василенко Игорь Александрович Михалкин Сергей Владимирович	Комплекс для сбора и утилизации нефтяных шламов	Переработка и утилизация жидких нефтешламов, находящихся в нефтяных амбарах. Повышение степени извлечения нефтепродуктов из нефтешламов, при сокращении затрат.	–	[25]

Проанализировав существующие методики с помощью патентного поиска, был сделан выбор в пользу технологии, позволяющей разрушать водно-нефтяные эмульсии в процессе перемешивания и добавления химических реагентов для более эффективного разделения смеси.

2.3 Выбор эффективной технологии разрушения водно-нефтяных эмульсий

Технологическая схема установки для разделения водонефтяной эмульсии изображена на рисунке 2.

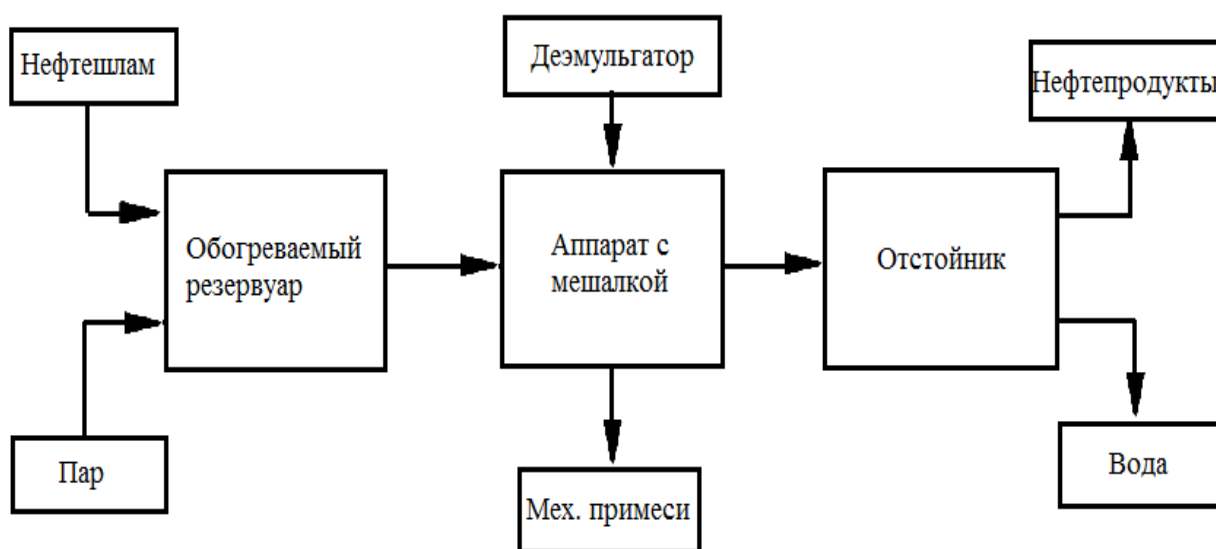


Рисунок 2– Технологическая схема установки для разделения водонефтяной эмульсии термохимическим методом с применением деэмульгаторов

В данной установке для разделения водонефтяной эмульсии исходную смесь, хранящуюся в сырьевом резервуаре подают в резервуар с теплообменником, выполненный по принципу «змеевик», по трубе в теплообменник поступает горячий газ, где смесь нагревается до температуры 75 °С. Нагретая эмульсия далее поступает в аппарат с мешалкой. Над аппаратом с мешалкой установлен дозатор с помощью которого будет вводиться необходимое количество реагента-деэмульгатора. Далее эмульсия

поступает в отстойник, где происходит последний этап разделения водонефтяной эмульсии-отстой. Отделившаяся пластовая вода направляется из нижней части отстойника на установку по подготовке сточных вод, а из верхней части отстойника выходит готовая товарная нефть.

2.4 Совершенствование технологии разрушения водно-нефтяных эмульсий

Для данной технологической установки процесс разделения водонефтяной эмульсии включает в себя три стадии:

- 1) Предварительный нагрев исходной водонефтяной эмульсии до рабочей температуры процесса деэмульсации (80°C).
- 2) Введение в подогретую эмульсию деэмульгатора с последующим перемешиванием и гомогенизацией полученной суспензии.
- 3) Гравитационное отстаивание полученной трехфазной смеси до получения двухслойной однородной системы «нефть-вода».

Указанные стадии технологического процесса реализуются в установке, которая включает в себя две ёмкости. Первая ёмкость в виде горизонтального резервуара, изготовленного из углеродистой стали 10, разделена перегородкой на две равные половины. В первой части будет проходить предварительный нагрев эмульсии. В нагревательной секции установлен теплообменник типа «змеевик». Сбоку по трубам в теплообменник поступает горячий газ постепенно нагревающий эмульсию. В перегородке, которая разделяет первый резервуар установлена переливная труба, по которой нагретая смесь будет поступать во вторую часть резервуара. Данная часть включает в себя вторую стадию – смешивание с деэмульгатором.

Последняя стадия разделения водонефтяной эмульсии в данной установке - гравитационное отстаивание. Стадия происходит во втором

резервуаре, соединенный при помощи трубопровода с первым резервуаром. Нагретая смесь с деэмульгатором переходит в отстойник, где происходит разделение на две фазы: очищенная нефть и вода с деэмульгатором. Водная суспензия с деэмульгатором подвергается разделению в отдельном аппарате. Отделённый от воды деэмульгатор возвращается в основной технологический процесс и применяется повторно.

2.5 Расчет материального баланса технологического процесса

Схема материальных потоков представлена на рисунке 3

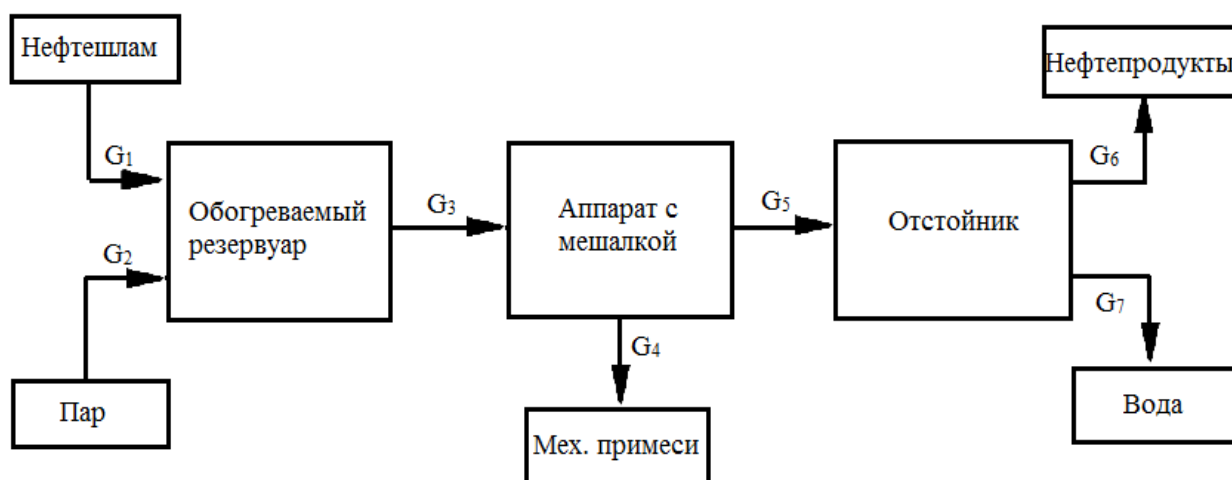


Рисунок 3 – Схема материальных потоков

Основные характеристики разрабатываемого технологического процесса:

Производительность нефтешлама $G_1 = 1$ т/ч;

Массовое содержание нефтепродуктов в нефтешламе

Производительность по нефтешламу $G_1 = 1$ т/ч;

Массовое содержание механических примесей в нефтешламе $\omega_{\text{м.п.}} = 47$ %;

Массовое содержание нефтепродуктов в нефтешламе $\omega_{\text{нш}} = 42$ %;

Массовое содержание воды в нефтешламе $\omega_{\text{H}_2\text{O}} = 11$ %;

После аппарата с мешалкой выход продуктов делится на 3 составляющие: Механические примеси, водно-органическая субстанция, нефтепродукты.

Массовое содержание нефтепродуктов в механических примесях $\omega_{\text{нп в мп}} = 0,5 \%$;

Массовое содержание воды в механических примесях $\omega_{\text{H}_2\text{O в мп}} = 0,4 \%$;

Массовое содержание механических примесей в механических примесях $\omega_{\text{мп в мп}} = 46,8 \%$;

Массовое содержание воды в нефтепродуктах $\omega_{\text{H}_2\text{O в нп}} = 0,4 \%$;

Массовое содержание механических примесей в нефтепродуктах $\omega_{\text{мп в нп}} = 0,1 \%$;

Массовое содержание нефтепродуктов в нефтепродуктах $\omega_{\text{нпв нп}} = 41,1 \%$;

Массовое содержание воды в водно-органической субстанции $\omega_{\text{H}_2\text{O в вос}} = 10,2 \%$;

Массовое содержание нефтепродуктов в водно-органической субстанции $\omega_{\text{нпв вос}} = 0,5 \%$;

Массовое содержание механических примесей в водно-органической субстанции $\omega_{\text{мп в вос}} = 0,1 \%$.

1) Рассчитаем массу нефтепродуктов в механических примесях по формуле 1:

$$m_{\text{нпв мп}} = \frac{G_1 \cdot \omega_{\text{нпв мп}}}{100}, \quad (9)$$

где $m_{\text{нп в мп}}$ – масса нефтепродуктов в механических примесях, т/ч;

G_1 – производительность по нефтешламу, т/ч;

$\omega_{\text{нп в мп}}$ – массовое содержание нефтепродуктов в механических примесях, %.

$$m_{\text{нпв мп}} = \frac{1 \cdot 0,5}{100} = 0,005 \text{ т/ч.}$$

2) Рассчитаем массу воды в механических примесях по формуле 2:

$$m_{H_2O \text{ в мп}} = \frac{G_1 \cdot \omega_{H_2O \text{ в мп}}}{100}, \quad (10)$$

где $m_{H_2O \text{ в мп}}$ – масса воды в механических примесях, т/ч;

G_1 – производительность по нефтешламу, т/ч;

$\omega_{H_2O \text{ в мп}}$ – массовое содержание воды в механических примесях, %.

$$m_{H_2O \text{ в мп}} = \frac{1 \cdot 0,4}{100} = 0,004 \text{ т/ч.}$$

3) Рассчитаем массу механических примесей в механических примесях по формуле 3:

$$m_{мп \text{ в мп}} = \frac{G_1 \cdot \omega_{мп \text{ в мп}}}{100}, \quad (11)$$

где $m_{мп \text{ в мп}}$ – масса механических примесей в механических примесях, т/ч;

G_1 – производительность по нефтешламу, т/ч;

$\omega_{мп \text{ в мп}}$ – массовое содержание механических примесей в механических примесях, %.

$$m_{мп \text{ в мп}} = \frac{1 \cdot 46,8}{100} = 0,468 \text{ т/ч.}$$

4) Рассчитаем массу нефтепродуктов в нефтепродуктах по формуле 4:

$$m_{нп \text{ в нп}} = \frac{G_1 \cdot \omega_{нп \text{ в нп}}}{100}, \quad (12)$$

где $m_{нп \text{ в нп}}$ – масса нефтепродуктов в нефтепродуктах, т/ч;

G_1 – производительность по нефтешламу, т/ч;

$\omega_{нп \text{ в нп}}$ – массовое содержание нефтепродуктов в нефтепродуктах, %.

$$m_{нп \text{ в нп}} = \frac{1 \cdot 41,1}{100} = 0,411 \text{ т/ч.}$$

5) Рассчитаем массу воды в нефтепродуктах по формуле 5:

$$m_{H_2O \text{ в нп}} = \frac{G_1 \cdot \omega_{H_2O \text{ в нп}}}{100}, \quad (13)$$

где $m_{H_2O \text{ в нп}}$ – масса воды в нефтепродуктах, т/ч;

G_1 – производительность по нефтешламу, т/ч;

$\omega_{H_2O \text{ в нп}}$ – массовое содержание воды в нефтепродуктах, %.

$$m_{\text{нпвнп}} = \frac{1 \cdot 0,4}{100} = 0,004 \text{ т/ч.}$$

6) Рассчитаем массу механических примесей в нефтепродуктах по формуле 6:

$$m_{\text{мп в нп}} = \frac{G_1 \cdot \omega_{\text{нпвнп}}}{100}, \quad (14)$$

где $m_{\text{мп в нп}}$ – масса механических примесей в нефтепродуктах, т/ч;

G_1 – производительность по нефтешламу, т/ч;

$\omega_{\text{мп в нп}}$ – массовое содержание механических примесей в нефтепродуктах, %.

$$m_{\text{мп в нп}} = \frac{1 \cdot 0,1}{100} = 0,001 \text{ т/ч.}$$

7) Рассчитаем массу нефтепродуктов в водно-органической субстанции по формуле 7:

$$m_{\text{нп в воч}} = \frac{G_1 \cdot \omega_{\text{нпвоч}}}{100}, \quad (15)$$

где $m_{\text{нп в воч}}$ – масса нефтепродуктов в водно-органической субстанции, т/ч;

G_1 – производительность по нефтешламу, т/ч;

$\omega_{\text{нп в воч}}$ – массовое содержание нефтепродуктов в водно-органической субстанции, %.

$$m_{\text{нп в воч}} = \frac{1 \cdot 0,5}{100} = 0,005 \text{ т/ч.}$$

8) Рассчитаем массу воды в водно-органической субстанции по формуле 8:

$$m_{\text{H}_2\text{O в воч}} = \frac{G_1 \cdot \omega_{\text{H}_2\text{O в воч}}}{100}, \quad (16)$$

где $m_{\text{H}_2\text{O в воч}}$ – масса воды в водно-органической субстанции, т/ч;

G_1 – производительность по нефтешламу, т/ч;

$\omega_{\text{H}_2\text{O в воч}}$ – массовое содержание воды в водно-органической субстанции, %.

$$m_{H_2O_{\text{в в о с}}} = \frac{1 \cdot 10,2}{100} = 0,102 \text{ т/ч.}$$

9) Рассчитаем массу механических примесей в водно-органической субстанции по формуле 9:

$$m_{\text{мп в в о с}} = \frac{G_1 \cdot \omega_{\text{мп в в о с}}}{100}, \quad (17)$$

где $m_{\text{мп в в о с}}$ – масса механических примесей в водно-органической субстанции, т/ч;

G_1 – производительность по нефтешламу, т/ч;

$\omega_{\text{мп в в о с}}$ – массовое содержание механических примесей в водно-органической субстанции, %.

$$m_{\text{мп в в о с}} = \frac{1 \cdot 0,1}{100} = 0,001 \text{ т/ч.}$$

10) Найдем изначальную массу механических примесей в нефтешламе по формуле 10:

$$m_{\text{мп}} = \frac{G_1 \cdot \omega_{\text{мп}}}{100}, \quad (18)$$

где $m_{\text{мп}}$ – масса механических примесей в нефтешламе, т/ч;

G_1 – производительность по нефтешламу, т/ч;

$\omega_{\text{мп}}$ – массовое содержание механических примесей в нефтешламе, %.

$$m_{\text{мп}} = \frac{1 \cdot 47}{100} = 0,47 \text{ т/ч.}$$

11) Найдем изначальную массу воды в нефтешламе по формуле 11:

$$m_{H_2O} = \frac{G_1 \cdot \omega_{H_2O}}{100}, \quad (19)$$

где m_{H_2O} – масса воды в нефтешламе, т/ч;

G_1 – производительность по нефтешламу, т/ч;

ω_{H_2O} – массовое содержание воды в нефтешламе, %.

$$m_{H_2O} = \frac{1 \cdot 11}{100} = 0,11 \text{ т/ч.}$$

12) Найдем изначальную массу нефтепродуктов в нефтешламе по формуле 12:

$$m_{нп} = \frac{G_1 \cdot \omega_{нп}}{100}, \quad (20)$$

где $m_{нп}$ – масса нефтепродуктов в нефтешламе, т/ч;

G_1 – производительность по нефтешламу, т/ч;

$\omega_{нп}$ – массовое содержание нефтепродуктов в нефтешламе, %.

$$m_{нп} = \frac{1 \cdot 42}{100} = 0,42 \text{ т/ч.}$$

Полученные данные внесем в таблицу 11.

Таблица 11 – Материальный баланс процесса

Приход				Расход			
		т/ч	%			т/ч	%
НШ	Мех.пр.	0,47	47	Мех.пр.	Мех.пр.	0,468	46,8
	Вода	0,11	11		Вода	0,004	0,4
	НП	0,42	42		НП	0,005	0,5
				Вод-орг суб.	Мех.пр.	0,001	0,1
					Вода	0,102	10,2
					НП	0,005	0,5
				НП	Мех.пр.	0,001	0,1
					Вода	0,004	0,4
					НП	0,411	41,1
	ИТОГО	1	100		ИТОГО	1	100

2.6 Эколого-экономическое обоснование предложенной технологии

На АО «Самаранефтегаз» в год образуется 13 427,91 т нефтешлама, лимит на размещение данного отхода является 15 000 т/год.

Расчет платы за размещение нефтешлама

1) Рассчитаем плату за размещение 1 тонны нефтешлама по формуле 19:

$$P_{отх}^л = M_i \cdot J_{ni} \cdot \text{Э} \cdot K, \quad (21)$$

где M_i – масса нефтешлама, т;

J_{ni} – норматив платы за размещение 1 тонны отхода 3 класса опасности, принимаем 497,0 по источнику [28], руб./т.;

ε – коэффициент экологической значимости, принимаем значение равное 1,9 по источнику [28];

K – коэффициент инфляции, утвержденный для применения к расчетам платы за негативное воздействие на 2015 год, принимаем значение равное 2,16 [28].

$$\Pi_{отх}^л = 1 \cdot 497,0 \cdot 5,0 \cdot 1,9 \cdot 2,16 = 2\ 039,69 \text{ руб.}$$

2) Размер платы за размещение данного отхода в пределах установленных природопользователю лимитов определяется по формуле 20:

$$\Pi_{отх}^л = \sum_{i=1}^n C_{iотх}^л \cdot M_{iотх} \text{ при } M_{iотх} \leq M_{iотх}^л \quad (22)$$

где $\Pi_{отх}^л$ – размер платы за размещение i -го отхода в пределах установленных лимитов, руб.;

$C_{iотх}^л$ – ставка платы за размещение 1 тонны i -го отхода в пределах установленных лимитов, руб.;

$M_{iотх}$ – фактическое размещение i -го отхода, т;

$M_{iотх}^л$ – годовой лимит на размещение i -го отхода, т;

i – вид отхода.

$$\Pi_{отх}^л = 2\ 039,69 \cdot 13\ 427,91 = 27\ 388\ 774 \text{ руб.}$$

В таблице 12 представлен расчет платы предприятия за размещение ОТХОДОВ.

Таблица 12 – Расчет платы предприятия за размещение отходов

Вид отхода	Остаток на конец года, т	Лимит размещения отходов, т.	Плата за размещение отходов в пределах лимитов, руб.	Сверхл. размещения отходов, т.	Плата за сверхлимитное размещение отходов, руб	Общая плата за размещение отходов, руб
Нефтьеш лам	13 427, 91	15 000	497	-	-	27 388 774

Экологический ущерб от загрязнения земельных ресурсов

Оценка величины предотвращенного в результате природоохранной деятельности ущерба от деградации почв и земель производится по следующей формуле:

$$U_{\text{прд}}^{\text{п}} = H_c \cdot S \cdot K_э \cdot K_{\text{п}} \quad (23)$$

где H_c - норматив стоимости земель, тыс. руб./га;

S - площадь почв и земель, сохраненная от деградации за отчетный период времени в результате проведенных природоохранных мероприятий, га;

$K_э$ - коэффициент экологической ситуации и экологической значимости территории;

$K_{\text{п}}$ – коэффициент для особо охраняемых территорий.

$$U_{\text{прд}}^{\text{п}} = 206 \cdot 4,31 \cdot 1 \cdot 1,9 = 1\ 686,934 \text{ тыс.руб}$$

ВЫВОД

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведения бакалаврской работы осуществлен комплексный анализ проблемы накопления нефтесодержащих отходов на предприятии АО «Самаранефтегаз».

Определены характеристики объектов размещения нефтешламов-амбаров, объем накоплений и их характеристики. Рассмотрены основные методы разрушения водно-нефтяных эмульсий и воздействие нефтешлама на окружающую среду.

Для определения рентабельного метода разрушения водно-нефтяных эмульсий проведен анализ качественного состава в лабораторных условиях. Проведен анализ существующих патентов по методам разрушения водно-нефтяных эмульсий нефтесодержащих отходов, с выявлением их технических особенностей, достоинств и недостатков. Выбран оптимальный метод, подходящий под входные характеристики нефтешлама.

Была рассмотрена технологическая установка, позволяющая проводить процесс разделения водонефтяных эмульсий с высокой производительностью и эффективностью при низких эксплуатационных и капитальных затратах. По предложенной технологии был рассчитан материальный баланс.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Десяткин, А.А. Разработка технологии утилизации нефтяных шламов / А. А. Десяткин. – Уфа, 2004. – 45 с.
2. Дудышев, В.Д. Электроогневая утилизация нефтешламов // Экология и промышленность России / В.Д. Дудышев. – 2002. – № 2 – С. 12-15.
3. Боковинова, Т.Н. Экологические проблемы влияния нефтешламов на окружающую среду / Т.Н. Боковинова, Е.Р. Шпербер // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2013. – № 2. – С. 35-40.
4. ГОСТ-21534-76 Нефть. Методы определения содержания хлористых солей. – М.: Изд-во стандартов, 2006. – 12 с.
5. ГОСТ-2477-65. Нефть и нефтепродукты. Метод определения содержания воды. – М.: Изд-во стандартов, 1997. – 7 с.
6. ГОСТ-3900-85. Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности. – М.: Изд-во стандартов, 1985. – 36 с.
7. ГОСТ-6370-83. Нефть, нефтепродукты и присадки. Метод определения механических примесей. – М.: Изд-во стандартов, 2007. – 7 с.
8. Грошева М.А. Инновационно-инвестиционное обеспечение переработки нефтесодержащих отходов: Автореф. дисс. доктора экон. наук. – Самара.: СГЭУ, – 2006. – 173 с.
9. Давыдова Л.С. Нефть и нефтепродукты в окружающей среде: учебное пособие; под ред. В.И. Тагасова. – М.: Изд-во РУДН, 2004. – 263 с.
10. Калинина Е.В. Анализ методов обезвреживания нефтесодержащих отходов / Е.В. Калинина, А.Г. Кочкина // Экология и научно-технический прогресс. Урбанистика. – 2013. – Т.1. – С. 85-99.
11. Коршунова Т.Ю. Нефтешламы: состояние проблемы в Российской Федерации и методы снижения их отрицательного воздействия

на окружающую среду / Т.Ю. Коршунова, О.Н. Логинов // Экобиотехнология. – 2019. Т. 2. – № 1. – С. 75-85.

12. Косулина Т.П. Повышение экологической безопасности продукта утилизации нефтяных шламов / Т.П. Косулина, Е.А. Кононенко // Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета. – 2012. – № 78. – С. 84-93.

13. Лаптев А.В. Наследие черного золота из прошлого // Нефть. Газ. Новации. – 2018. – № 8. – С. 60-62.

14. Магид А.Б. Биотестирование как метод определения токсичности нефтезагрязненных отходов / А.Б. Магид, И.Х. Рахимов // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2011. – № 9. – С. 24-27.

15. Мазлова Е.А. Проблемы утилизации нефтешламов и способы их переработки / Е.А. Мазлова, С.В. Мещеряков. – М.: Ноосфера, 2001. – 52 с.

16. ПНД Ф 16.1:2:2:2:3:3.64-10(ФР.1.31.2010.07598) Метод измерений массовой доли нефтепродуктов. М.: Изд-во стандартов, 2010. – 18 с.

17. ПНД Ф 16.2.2:2.3:3.28-02 (ФР.1.31.2005.01759) Методика выполнения измерений содержания хлоридов в твердых и жидких отходах производства и потребления, осадках, шламах, активном иле, донных отложениях меркурометрическим методом. М.: Изд-во стандартов, 2002. – 17 с.

18. ПНД Ф Т 14.1:2:3:4.10-04 (Т 16.1:2:2.3:3.7-04) Методика измерений оптической плотности культуры водоросли хлорелла для определения токсичности питьевых, пресных природных и сточных вод, водных вытяжек из грунтов, почв, осадков сточных вод, отходов производства и потребления. М.: Изд-во стандартов, 2014. – 38 с.

19. ПНД Ф Т 14.1:2:3:4.12-06 (Т 16.1:2:2.3:3.9-06) Методика измерений количества *Daphnia magna* Straus для определения токсичности питьевых, пресных природных и сточных вод, водных вытяжек из грунтов,

почв, осадков сточных вод, отходов производства и потребления методом прямого счета. М.: Изд-во стандартов, 2014. – 46 с.

20. Пат. 2536897 Российская Федерация, Способ переработки нефтесодержащих отходов / Новахов Г., Бобович Б. Б. ; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «РосЭкология». – 2013127814/13 ; заявл. 19.06.2013 ; опубл. 27.12.2014, Бюл. №36. – 5 с.

21. Пат. 2148035 Российская Федерация, Способ обработки нефтешлама / Хазиев Н.Н., Голубев В.Ф., Голубев М.В., Хазиев В.Н. ; заявитель и патентообладатель Хазиев Н.Н. – 99100534/12 ; заявл. 06.01.1999 ; опубл. 27.04.2000, Бюл. №27. – 4 с.

22. Пат. 2116265 Российская Федерация, Способ очистки нефтяных шламов и грунтов / Зоркин В.А., Бушуева Н.Н., Айсин Е.Х. ; заявитель и патентообладатель Зоркин В.А., Бушуева Н.Н., Айсин Е.Х. – 96106660/25 ; заявл. 03.04.1996 ; опубл. 27.07.1998, Бюл. №11. – 5 с.

23. Пат. 2465219 Российская Федерация, Способ утилизации нефтешлама из шламонакопителя / Исыянов Ф. Т., Корх Л. М. ; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «КОАТЕК». – 2010138834/05 ; заявл. 21. 09.2010 ; опубл. 27.03.2012, Бюл. №9. – 6 с.

24. Пат. 2396219 Российская Федерация, Способ обработки нефтешлама / Зоркин Е. М. ; заявитель и патентообладатель Зоркин Е. М. – 2008147931/15 ; заявл. 28.11.2008 ; опубл. 10.08.2010, Бюл. №22. – 9 с.

25. Пат. 95660 Российская Федерация, Комплекс для сбора и утилизации нефтяных шламов / Шарафутдинов Р.Г., Василенко И.А., Михалин С.В. ; заявитель и патентообладатель Закрытое акционерное общество «Полигон-ЛТД». – 2010105747/22 ; заявл. 17.02.2010 ; опубл. 10.07.2010, Бюл. №19. – 14 с.

26. Sundt, H. K. Novel oil – water separation technology / H. K. Sundt. // Vessel Internal Electrostatic Coalescer. – 2014. – P. 67-70.

27. Xianguo, H.U. Separation of oil – in – water emulsion for environmental protection / H. U. Xianguo. // Szent istvan. – 2015. – P. 5-7.
28. Jianguo, L. Pyrolysis treatment of oil studge and model – free kinetics analysis / L. Jianguo. // Journal of hazardous materials. – 2009. – T. 161. – №. 2-3. – P. 1208-1215.
29. Muratova A. Y. Phytoremediation of oil-sludge – contaminated soil / A. Y. Muratova // International Journal of Phytoremediation. – 2008. – T. 10. – №. 6. – C. 486-502.
30. Vasudevan N., Rajaram P. Bioremediation of oil sludge - contaminated soil / N. Vasudevan // Environment International. – 2001. – T. 26. – №. 5-6. – C. 409-411.
31. Cameotra S. S., Singh P. Bioremediation of oil sludge using crude biosurfactants / S. S Cameotra ., P. Singh //International Biodeterioration & Biodegradation. – 2008. – T. 62. – №. 3. – C. 274-280.