

# Studija metode primjene stabilnih naftnih emulzija i naftnog mulja

T. N. Bokovikova, E. R. Shperber i D. R. Shperber

STRUČNI ČLANAK

U ovom članku prikazano je istraživanje o ekološkoj tehnologiji za ponovnu obradu naftnih emulzija, koje su regenerirane iz naftnog mulja na postrojenju za obradu nafte Krasnodar. Prema rezultatima istraživanja dobivena su neka tehnološka rješenja za pripremu sirovina u proizvodnji opeke i ekspaniranog šejla. Za proizvodnju opeke i ekspaniranog šejla koristili smo naftni mulj koji smo prikupili tijekom obrade kanalizacijske i otpadne vode što je gusta tekućina gustoće 860 - 970 kg/m<sup>3</sup> (2 i 3 u Tablici 1), koja sadrži vodu, mehaničke nečistoće i zapaljive frakcije. Zapaljive frakcije uglavnom se sastoje od asfaltena, benzola i alkoholnih bitumena.

Opisana tehnologija omogućuje rješavanje predmetnih problema jer omogućava korištenje proizvoda iz kojih je uklonjena nafta za proizvodnju opeke i ekspaniranog šejla. Prednosti ove tehnologije su sljedeće:

- Učinkovito korištenje emulzije za uklanjanje nafte.
- Proizvodnja opeke koja odgovara zahtjevima najstrožih standarda za opeke prema GOST 530-95, koje imaju visoku stopu mehaničke snage, veliku otpornost na hladnoću i prividnu poroznost.
- Proizvodnja ekspaniranog šejla s niskom prividnom gustoćom od 330 - 345 kg/m<sup>3</sup> i velikom snagom 1,49 - 1,52 MPa;
- Ekološka tehnologija za ponovnu obradu proizvoda za uklanjanje nafte;
- Smanjenje štetnog djelovanja koje rafinerije imaju na okoliš.

*Ključne riječi:* stabilne naftne emulzije, asfalteni, ekspanirani šejli, alkoholni bitumeni, sirovina

## Uvod

Kvalifikacijska prerada otpornih naftnih emulzija i naftnog mulja je jedan od najvažnijih ekoloških problema u industriji prerade nafte.<sup>6</sup> Suvremene tehnike za pročišćavanje naftnih emulzija iz vode i za mehaničke nečistoće nisu uvijek učinkovite te ih je zbog toga teško ponovo obraditi na destilacijskim kolonama. Snabdijevanje destilacijskih kolona sirovinom koja ima veliki sadržaj vode dovodi do nestabilnog rada kolone, smanjenja proizvodne kvalitete, dodatnog troška za obradu vode te do korodiranja opreme. Dodatni problemi uzrokovani su nemogućnošću dugoročnog skladištenja proizvoda za uklanjanje nafte zbog procesa koji potiče "starenje" emulzije, tj. reakcije kondenziranja ugljikovodika u prisutnosti atmosferskog kisika, svjetla iz anorganskih nečistoća. Najotpornije emulzije za uklanjanje nafte nalaze se u mirnim uvjetima, kada godinama cirkuliraju u sustavu pripreme proizvoda za uklanjanje nafte te stalno povećavaju svoj volumen. Ogromne količine naftnog mulja akumulirale su se u nekom tvornicama te vrste tijekom dugogodišnjeg rada; dio toga je zakopan što stvara katastrofalnu štetu za okoliš.

## Rezultati i diskusija

Voda u postrojenju za reobradu nafte Krasnodar se, nakon pročišćavanja od naftnih produkata i mehaničkih nečistoća, koristi za nadopunu sustava za recikliranu vodu na postrojenju. Naftni mulj se akumulira u sedimentacijskom odvodu i sastoji se uglavnom od otpadnih naftnih emulzija. Sadržaj emulzija za uklanjanje nafte opisan je u Tablici 1.

Tablica 1. Kvaliteta naftnog mulja na postrojenju za reobradu nafte Krasnodar

No	Mjesto uzorkovanja %	Voda	Mehaničke nečistoće %	Naftni proizvod %
1	Gornji sloj	0,03	0,068	100
2	Drenažna cijev	54	10	36
3	Donji sloj	40	8	52

Prema Tablici 1, otporne naftne emulzije se koncentriraju u središnjim i donjim slojevima drenažnog sustava, te je za njihovo potpuno odvajanje potrebno pune vremena i sredstava. Analiza postojećih trendova u metodama korištenja<sup>1,2,3,4,5</sup> omogućila je da se dokaže da je najjednostavnija i ekonomski najučinkovitija metoda izravno korištenje naftnog mulja bez faze separacije s intenziviranjem korisnih osobina putem različitih aditiva. Jedna od najraširenijih primjena otporne naftne emulzije je njezino korištenje kao sirovine u proizvodnji građevinskih materijala.

U ovom članku opisano je istraživanje rada ekoloških tehnologija koje ponovno obrađuju naftne emulzije koje su nastale iz naftnog mulja na postrojenju za reobradu nafte Krasnodar.

Prema rezultatima istraživanja dobivena su neka tehnološka rješenja za pripremu sirovina za proizvodnju opeke i ekspaniranog šejla.

Za proizvodnju opeke i ekspaniranog šejla koristili smo naftni mulj koji smo prikupili tijekom obrade kanalizacijske i otpadne vode što je gusta tekućina

gustoće 860 - 970 kg/m<sup>3</sup> (2 i 3 u Tablici 1), koja sadrži vodu, mehaničke nečistoće i zapaljive frakcije. Zapaljive frakcije uglavnom se sastoje od asfaltena, benzola i alkoholnih bitumena.

Zahvaljujući zapaljivim tvarima i mehaničkim nečistoćama koje su sadržane u naftnom mulju, to su istovremeni i zapaljivi i aditivi za razrjeđivanje; nadalje naftni mulj koji sadrži vodu omogućuje stvaranje izuzetne poroznosti.

Predložena sirovina za proizvodnju opeke sadrži mješavinu piljevine i naftnog mulja kao zapaljive aditive i aditive za razrjeđivanje u odnosu mase 1,0 - 3,5 s udjelom vode u naftnom mulju od 50 - 60% mase i sljedećeg omjera miješanja, % mase:

- mješavina piljevine i naftnog mulja 13 - 15;
- glina - 100.

Opeka iz predloženih sirovina proizvedena je prema sljedećem: naftni mulj i piljevina su pomiješani, zatim su pomiješani sa suhom zemljanom glinom i ponovo miješani dok ne postanu homogeni; opeka je prešanjem formirana iz dobivene smjese, nakon toga se sušila na 100 - 150 °C kroz 1 - 2 sata i tada pekla na 1 000 °C sat vremena. Proizvedena se opeka tada hladila, testirala na mehaničku kompresijsku snagu prema normi GOST ГOCT 4734 - 81, na svojstva otpornosti na hladnoću prema GOST 7025 - 78. Koeficijent provodljivosti topline određen je na uređaju ITEM - 1M prema TY standardu 25 - 1175.127 - 85.<sup>1</sup>

Proučavali smo količinu aditiva, smanjenje i povećanje odnosa mase između piljevine i naftnog mulja i došli do zaključka da količina vode koja je sadržana u naftnom mulju utječe na kvalitetu. Rezultati su prikazani u Tablici 2.

Proizvedeni primjerci odgovaraju zahtjevima najviših standarda za opeke prema GOST 530-95 (ex. 1-7) te imaju svojstva najviše stope mehaničke snage,

otpornosti na hladnoću i prividne poroznosti. Ove se stope znatno smanjuju u slučaju smanjenja količine aditiva, jednako kao i smanjenja i povećanja odnosa piljevine i naftnog mulja i smanjenja sadržaja vode u naftnom mulju. U slučaju povećanja količine aditiva iznad navedene i u slučaju velikih količina vode u naftnom mulju, može doći do pojave pukotina (40-60 mm, 4-8 po opeci) na rastegnutim površinama opeka prilikom postizanja ukupne debljine, što za posljedicu ima smanjenje mehaničke snage.

Predložena proizvodnja ekspaniranog šejla uključuje mljevenje stijene gline, dodavanje 10-15% mase naftnog mulja, zagrijano na 80-90 °C i koji sadrži 30-60% mase vode za elastičnu, dobro promiješanu glinenu masu i dodavanje vode čija količina se izračunava prema sljedećoj jednadžbi:

$$A = x - (y + 0,01 \cdot c \cdot g)$$

gdje

- x optimalna količina vode, sadržana u obroku gline: 16 - 20 % mase,
- y količina vode u glinenom materijalu, % mase,
- c količina dodanog naftnog mulja, % mase,
- g količina vode u naftnom mulju, % mase

Ova metoda omogućava proizvodnju ekspaniranog šejla niske prividne gustoće i velike snage. Naftni mulj se koristi kao pokretač ekspanzije. Kada se zagrije, naftni mulj se jako pjenu što širi njegovu površinu te mu omogućuje da se širi preko glinene površine u obliku tankog filma te prodire u njezine pore.

Prilikom pečenja zrna, glina se širi na račun izgaranja organskih komponenti naftnog mulja, jednako kao i para, koja je ili materijal koji stvara pore ili katalizator procesa, koji se pojavljuje prilikom ekspanzije zrna nepečene gline.

Tablica 2. Kvaliteta proizvedene opeke

Primjer	Sadržaj sirovine, % mase				Mehanička kompresijska snaga, MPa	Ciklusi svojstava otpornosti na hladnoću	Prividna poroznost, %	Koeficijent provodljivosti topline
	Glina	Mješavina aditiva	Odnos mase piljevina/naftni mulj	Količina vode u naftnom mulju				
1	86	14	2,5	54	38,0	88	35	0,39
2	87	13	2,5	54	38,2	86	36	0,38
3	85	15	2,5	54	38,3	02	35,8	0,39
4	86	14	3,5	54	39,1	91	34,6	0,38
5	86	14	1,0	54	38,4	91	35,7	0,36
6	86	14	2,5	50	39,3	91	35	0,37
7	86	14	2,5	60	38,3	91	35,5	0,38
8	89	11	2,5	-	15,0	27	19,5	0,81
9	84	16	2,5	54	12,0	25	40	0,40
10	86	14	0,8	54	9,0	14	18	0,88
11	86	14	3,8	54	17,0	26	37	0,70
12	86	14	2,5	49	15,0	30	17	0,80
13	86	14	2,5	61	11,0	13	42	0,41
14	-	-	-	-	17,0	25	23	0,71

U slučaju brzog pečenja, može doći do potpunog izgaranja ugljika s oslobađanjem produkata plinske oksidacije kao što su ugljični oksid i dioksid (kad prijeđu u paru) ali tek nakon završetka procesa dehidracije i dostupnosti slobodnog pristupa kisika česticama materijala.

Kako bi se osigurala povoljna atmosfera za deoksidaciju unutar čestica materijala, krivulja pečenja treba biti ispravno postavljena kako bi prebacila završnu oksidaciju (sagorijevanje) ugljičnog ostatka organskog sastojka u temperaturnu zonu na početku ekspanzije, što se može postići na način da se zrna nepečene gline stave u peć za sušenje s određenom vlagom. Optimalna vlaga je kada je sadržaj vode u obroku gline 16 - 20% mase.

Testiranja su provedena na slijedeći način: glineni materijal je isporučen u rastresitom stanju, tada je dodan naftni mulj zagrijan na 80 - 90 °C a koji je sadržavao 30 - 60% mase vode, zatim projektirana količina vode. Potom je provedeno miješanje i formiranje zrna nepečene gline koja su sušena na 200 °C, pečena i ohlađena.

Napravljena je definicija prividne gustoće kao i snaga stiskanja u cilindru te vizualni parametri prema normi GOST 9758 - 86 i 9750 - 83.

Opće je poznato da temperatura i količina vode utječu na prividnu gustoću i snagu ekspaniranog šejla. Temeljem toga naftni mulj je zagrijan na 75, 80, 90, 95 i 100 °C. Količina vode bila je 28, 30, 45, 60, 62% mase. Dobiveni rezultati su navedeni u Tablici 3.

## Zaključci

Prema prikazanim podacima, predložena metoda omogućuje proizvodnju ekspaniranog šejla niske

prividne gustoće od 330 - 345 kg/m<sup>3</sup> i velike snage od 1,49 - 1,52 MPa (primjer<sup>1</sup> 1 - 5).

Prilikom grijanja naftnog mulja ispod navedene temperature dolazi do povećanja prividne gustoće ekspaniranog šejla te su pore u pukotinama samo male ili srednje veličine. Kada se grijanje naftnog mulja poveća na preko 95 °C, kvaliteta ekspaniranog šejla se poboljšava što dovodi do prevelikog tlaka u komori za zagrijavanje naftnog mulja (0,1 atm), što zahtijeva dodatnu opremu za komoru prema sigurnosnim specifikacijama.

Kada je sadržaj vode u naftnom mulju ispod 30% mase, promatra se nisko prozračivanje naftnog mulja, njegova adhezija s glinom se smanjuje te se kvaliteta proizvedenog ekspaniranog šejla pogoršava. U slučaju porasta vode u naftnom mulju iznad navedene razine, prilikom pečenja se vidi snažan izlaz vodene pare iz središta granule te unutar nje nestaje zraka. Prilikom proizvodnje ekspanirane gline vrlo je važna količina vode u obroku. Višak vlage u zrnima nepečene gline smanjuje učinak nastajanja pora, dovodi do pukotina na površini, oslabljuje strukturu ekspaniranog šejla i obogaćuje prividnu gustoću.

Pomanjkanje vlage uzrokuje smanjenje kvalitete zrna tijekom procesa pečenja, preuranjeno izgaranje organskih sastojaka a kao posljedica toga dolazi do velikog broja malih, slabo formiranih frakcija ekspaniranoj šejla.

Prema provedenim pokusima, tehnologija korištenja proizvoda za uklanjanje nafte u proizvodnji opeke i ekspaniranog šejla omogućuje:

- Učinkovito korištenje emulzije za uklanjanje nafte.
- Proizvodnju opeke koja odgovara najstrožim zahtjevima za opeke prema normi GOST 530-95, koje

Tablica 3. Kvaliteta proizvedenog ekspaniranog šejla

Primjer	Svojstva naftnog mulja		Optimalna količina vode, mase %	Svojstva ekspaniranog šejla		
	Temperatura zagrijavanja, °C	Količina vode, mase %		Prividna gustoća, kg/m <sup>3</sup>	Snaga, MPa	Vizualni parametri
1	90	45	18	340	1,52	Dobro ekspanirani, imaju srednje velike pore. Zrna se nisu spojila.
2	80	45	16	335	1,51	Isto
3	95	45	20	345	1,50	"-
4	90	30	18	330	1,49	"-
5	90	60	18	335	1,49	"-
6	100	45	18	340	1,51	Jednako kao u primjeru <sup>1</sup> 1
7	75	45	18	360	1,45	Dobro ekspanirani, površina je gruba, pore su male i srednje velike.
8	90	28	18	275	1,49	Loše ekspanirano, površina je pokrivena dubokim pukotinama, pore su male.
9	90	62	18	440	1,50	Srednje ekspanirano, pore su male i srednje velike, zrna su šuplja, površina je raspucana.
10	90	45	15	620		Raspršena zrna, puno slabo ekspaniranih frakcija (približno 30% mase)
11	90	45	21	570		Pukotine na površini, pore su male u nastajanju.
12	-	30	-	365		Dobro ekspanirano, mnogo srednjih i malih pora, pukotine na površini.

imaju visoku stopu mehaničke snage, svojstvo otpornosti na hladnoću i prividnu poroznost.

- Proizvodnju ekspaniranog šejla s niskom prividnom gustoćom od 330 - 345 kg/m<sup>3</sup> i jakom snagom 1,49 - 1,52 MPa;
- Ekološku tehnologiju za reobradu proizvoda za uklanjanje nafte.
- Smanjenje jakog štetnog utjecaja kojeg rafinerije imaju na okoliš.



Autori:

**Tatiana N. Bokovikova**, Kuban State Technological University, Odsjek za anorgansku kemiju 350002, Krasnodar, Rusija

**Elizar R. Shperber**, "Postrojenje za preradu nafte Krasnodar - Krasnodareconeff" CJSC, Glavni tehnolog, 350007, Krasnodar, Rusija

**David R. Shperber**, Kuban State Technological University, Odsjek za anorgansku kemiju, 350002, Krasnodar, Rusija, Fax: 8-861-219-83-49  
e-mail: David R.Shperber (davidshperber@mail.ru)

---

UDK : UDK : 665.6/.7 :666.7 : 504

665.6/.7      naftna industrija , prerada, rafinerija  
666.7         opeka, proizvodnja  
504            ekologija, zaštita okoliša