

Г.Г. Попова, В.Т. Панюшкин, К.Е. Северин, Я.Ю. Борисайко

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ НИКЕЛЬ И ВАНАДИЙСОДЕРЖАЩИХ ЕСТЕСТВЕННЫХ ЭМУЛЬГАТОРОВ НЕФТЯНЫХ ШЛАМОВ

Проведено исследование путей повышения эффективности утилизации нефтяных шламов за счет повышения эффективности предварительного разделения шламов и дополнительного отделения нефтепродуктов. Рассмотрены свойства высокомолекулярных металлорганических соединений нефти, являющихся естественными стабилизаторами водонефтяной эмульсии – никельпорфиринов и ванадилпорфиринов. Ключевые слова: водонефтяные эмульсии, нефтяные шламы, высококипящие фракции, никельпорфирины, ванадилпорфирины.

В продолжение исследований [1, 2] в настоящей работе рассматриваются свойства высокомолекулярных металлсодержащих органических соединений (никельпорфиринов, ванадилпорфиринов), являющихся природными стабилизаторами водонефтяных эмульсий, а также результаты микроскопического исследования твердой фазы нефтяных шламов различных месторождений после удаления нефтепродуктов.

Для проведения исследования были взяты пробы нефтяных шламов основных месторождений Краснодарского края, которые ранее были исследованы в работе [1] на содержание углеводов, воды, минеральных веществ и тяжелых металлов, а именно шламы месторождений Зыбза Глубокий Яр (Северский район), Новодмитриевского (Северский район), а также Хадженско-Ключевой (г. Горячий Ключ, Апшеронский район), Анастасиевско-Троицкой (Славянский, Крымский район), Абино-Украинской (Абинский, Крымский район) групп месторождений. Ранее проведенное исследование шламов указанных месторождений [1], показало присутствие во всех пробах тяжелых металлов никеля и ванадия в различных концентрациях, что в свою

очередь позволяет нам судить о присутствии в составе нефтяных шламов никельпорфиринов и ванадилпорфиринов, стабилизирующих водонефтяные эмульсии.

Для исследования возможности отделения металлпорфиринов от водной и механической фаз нефтяного шлама было проведено экстрагирование нефтяной фазы шламов чистым толуолом ТУ 2631-020-44493179-98, подогретым до температуры 50 °С. Раствор был отфильтрован на бумажном фильтре при помощи конической колбы Бунзена, а образовавшийся на фильтре осадок высушен в сушильном шкафу при температуре 105 °С.

Подготовленные пробы были изучены при помощи растрового электронного микроскопа на предмет вероятных видимых включений нефтепродуктов, а также на предмет, присутствия следов никеля и ванадия, которые были обнаружены в составе нефтешлама.

Принцип работы растрового электронного микроскопа (РЭМ) заключается в следующем. Тонкий электронный зонд (электронный пучок) направляется на анализируемый образец. В результате взаимодействия между электронным зондом и образцом гене-

рируются низкоэнергетичные вторичные электроны, которые собираются детектором вторичных электронов. Интенсивность электрического сигнала детектора зависит как от природы образца (в меньшей степени), так и от топографии (в большей степени) образца в области взаимодействия. Таким образом, сканируя электронным пучком поверхность объекта возможно получить карту рельефа проанализированной зоны.

При исследовании проб на растровом электронном микроскопе в

результате частичного отражения веществом исследуемых образцов направленного пучка электронов было получено изображение структуры образцов с пятисоткратным увеличением, при этом отдельные элементы структуры для изучения были увеличены в 500, 1000, 2000, 4000, 5000, 8000 раз (рис. 1–12).

Полученные изображения высушенной твердой фазы нефтяного шлама после подготовки приведены на рис. 1–10. Для наглядности морфологического сравнения на рис. 11 и

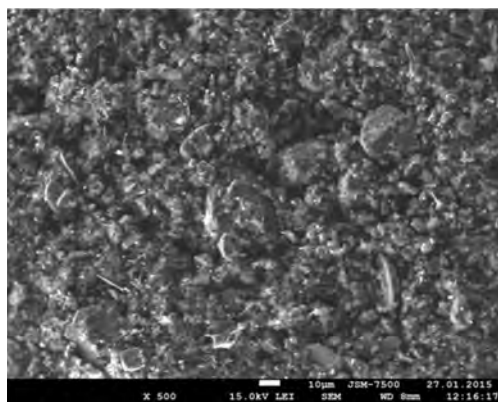


Рис. 1. Проба шлама месторождения Зыбза Глубокий Яр с увеличением в 1000 раз

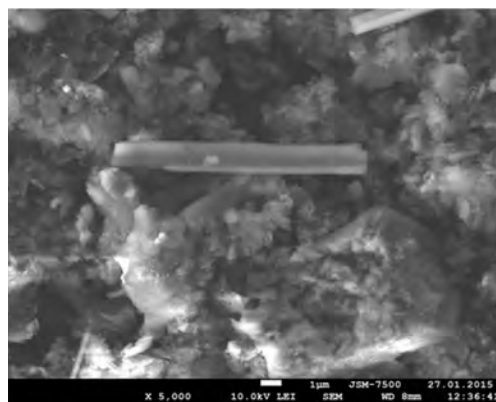


Рис. 2. Проба шлама месторождения Зыбза Глубокий Яр с увеличением в 5000 раз

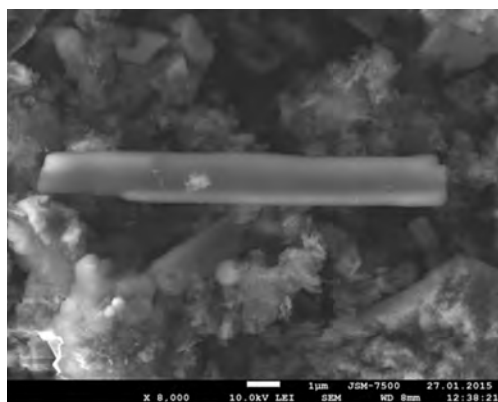


Рис. 3. Увеличенное в 8000 раз изображение фрагмента твердого вещества пробы шлама месторождения Зыбза Глубокий Яр

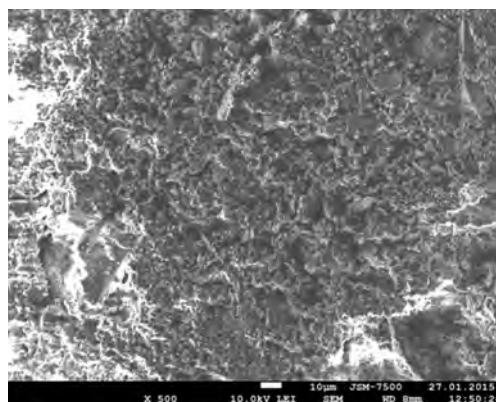


Рис. 4. Проба шлама Хадзыженско-Ключевой группы месторождений с увеличением в 500 раз

Кратности увеличения использованные при исследовании проб на растровом электронном микроскопе

Исследуемый образец	Кратность					
	500	1000	2000	4000	5000	8000
Месторождение Зыбза Глубокий Яр		x			x	x
Хадыженско-Ключевая группа месторождений	x	x				
Новодмитриевское месторождение		x				x
Анастасиевско-Троицкое месторождение	x	x				
Абино-Украинская группа месторождений		x				
Сравнительная проба нефтезагрязненного грунта			x	x		

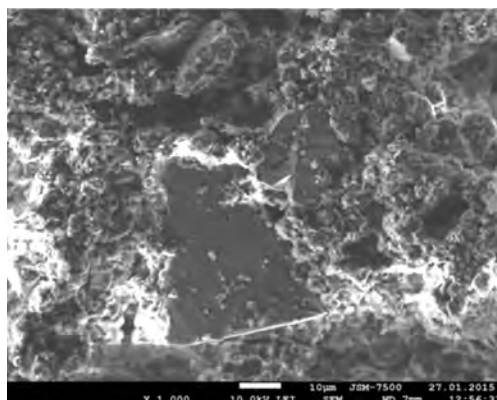


Рис. 5. Увеличенное в 1000 раз изображение фрагмента твердого вещества пробы шлама Хадыженско-Ключевой группы месторождений

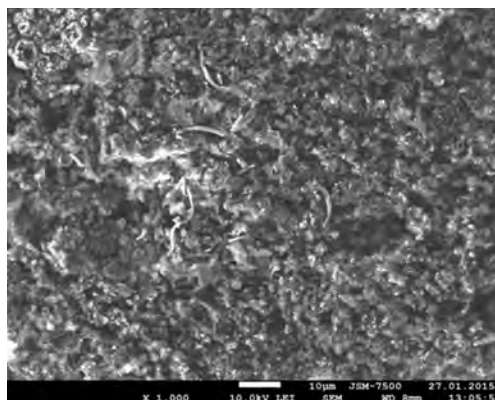


Рис. 6. Проба шлама Новодмитриевского месторождения с увеличением в 1000 раз

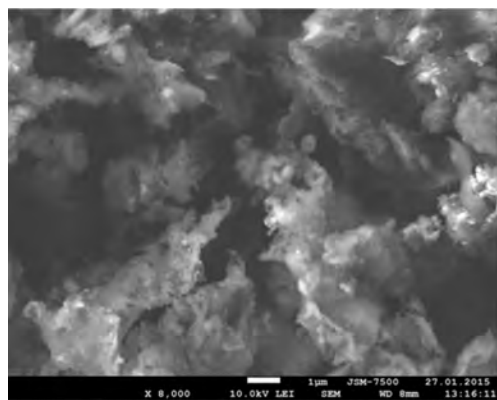


Рис. 7. Увеличенное в 8000 раз изображение фрагмента твердого вещества пробы шлама Новодмитриевского месторождения

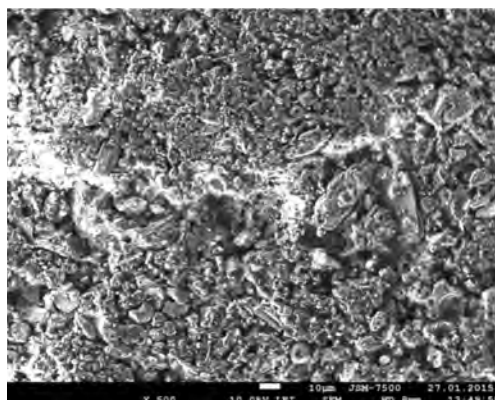


Рис. 8. Проба шлама Анастасиевско-Троицкой группы месторождений с увеличением в 500 раз

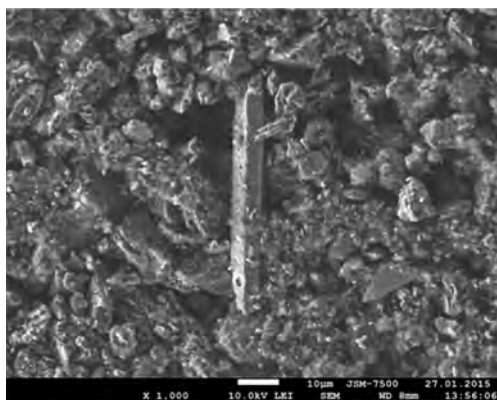


Рис. 9. Увеличенное в 1000 раз изображение фрагмента твердого вещества пробы шлама Анастасиевско-Троицкой группы месторождений

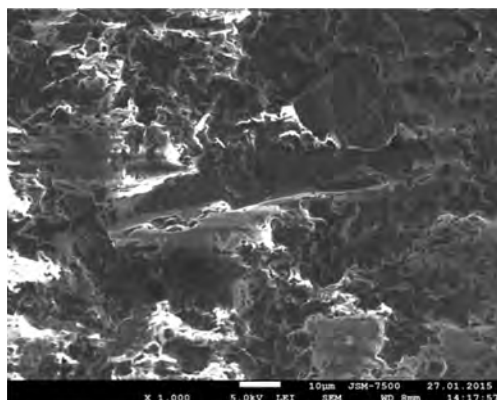


Рис. 10. Проба шлама Абино-Украинской группы месторождений с увеличением в 1000 раз

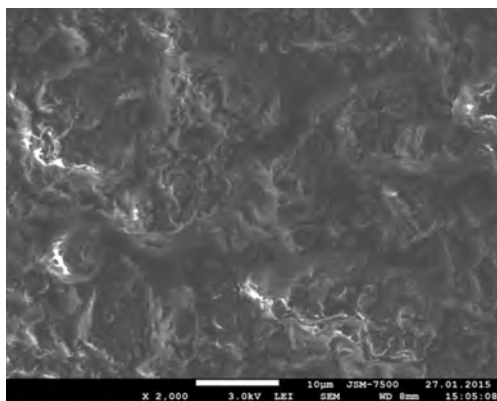


Рис. 11. Проба нефтезагрязненного грунта при увеличении в 2000 раз

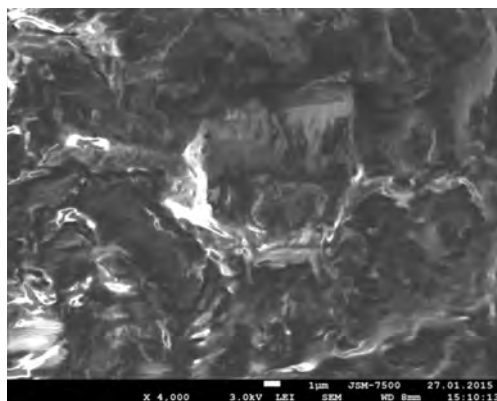


Рис. 12. Проба нефтезагрязненного грунта при увеличении в 4000 раз

12 приведены снимки пробы нефтезагрязненного грунта, содержащего до 20% нефтяных углеводородов, сделанные в аналогичных условиях.

В таблице приведены кратности увеличения при исследовании образцов.

На рис. 1, 4, 6, 8, 9, 10 видна разнородная структура твердой фазы представленная фрагментами различного размера и конфигурации, видны отдельные вкрапления, отдельные капли или следы жидкости не различимы. На увеличенных изображениях (рис. 2, 3, 5, 9) видны крупные фрагменты твердой фазы, которые очевидно являются обломками различных

горных пород, выносимых на поверхность вместе с нефтью из скважин. На рис. 7 при увеличении в 8000 раз отчетливо различимы пустоты между частицами твердой фазы. При этом сравнение перечисленных изображений с пробой нефтезагрязненного грунта (рис. 11, 12) показывает значительные морфологические различия, так на рис. 12 при увеличении в 4000 раз отчетливо видно отсутствие пустот между частицами, отсутствие отдельных частиц и острых ровных краев обломков породы. На изображении видно, что пространство между частицами твердой фазы заполнено

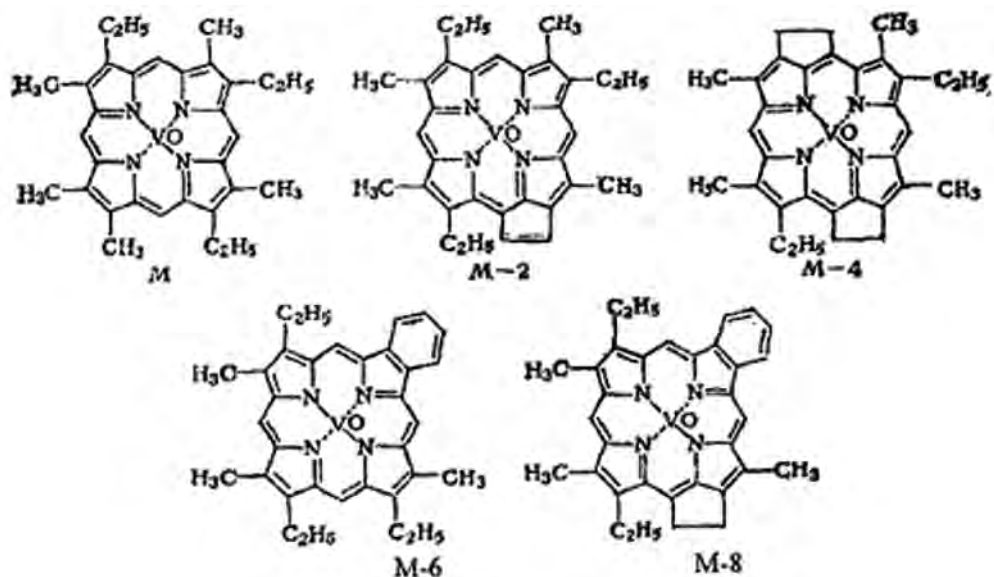


Рис. 13. Гомологические ряды металлпорфиринов М, М-2, М-4, М-6, М-8

сплошной средой, которая представляет собой высококипящие фракции нефтяных углеводородов.

При исследовании образцов на растровом электронном микроскопе также определялся элементный состав исследуемых фрагментов и их участков. В настоящем исследовании было сделано следующее предположение:

В связи с тем, что исследование элементного состава проб нефтяного шлама показало присутствие во всех образцах металлов никеля и ванадия, указанные металлы могут присутствовать в нефтяном шламе в составе либо минеральной части – горные породы, окислы и соли металлов и др., либо в составе углеводородной фазы – металлорганические соединения сложной пространственной структуры в частности никельпорфирины и ванадилпорфирины (рис. 13).

В первом случае после промывки образцов шлама нагретым толуолом и фильтрования, минеральные соединения, содержащие никель и ванадий, должны остаться в составе твердой

фазы и соответственно быть обнаружены при исследовании элементного состава на растровом электронном микроскопе. Во втором случае, органические соединения, содержащие атомы металлов, должны были раствориться в толуоле и перейти в фильтрат, следовательно следы никеля и ванадия в исследуемых образцах должны отсутствовать (рис. 14).

Облучение образца пучком электронов приводит не только к образованию вторичных и отраженных электронов, а также вызывает испускание характеристического рентгеновского излучения. Анализ этого излучения позволяет определить элементный состав микрообъема образца.

При исследовании вещества на растровом электронном микроскопе анализируется спектр отраженных электронов, при этом определяется усредненный элементный состав области, облучаемой пучком электронов, при этом чем меньше область исследуется, тем более точную информацию об элементном составе вещества можно получить.



Рис. 14. Схема распределения никеля и ванадия в фазах нефтяного шлама

В настоящем исследовании определялся элементный состав как целых областей, изображенных на рис. 1–12, так и увеличенных фрагментов твердой фазы (рис. 2, 3, 5, 9). Анализ образцов показал преобладание элементов, из которых состоят распространённые горные породы – углерода, кислорода, кремния, алюминия, кальция, калия, железа, хлора. В отдельных пробах были обнаружены незначительные концентрации бария, калия, серы, магния, титана, брома. Ни в одной пробе при анализе различных участков не было зарегистрировано следов никеля и ванадия.

Результаты исследования подтвердили второе предположение обозначенное выше, а именно, наличие никеля и ванадия в образцах нефтяного шлама [1] обусловлено присутствием указанных элементов в составе никельпорфиринов и ванадилпорфиринов – высокомолекулярных органических соединений.

Как было указано выше металлпорфирины в составе нефтяного шлама яв-

ляются природными стабилизаторами водонефтяных эмульсий, которые присутствуют практически во всех нефтях Краснодарского края в различном количестве. Настоящее исследование позволило на практике подтвердить, что обнаруженные в пробах шлама никель и ванадий не входят в состав минеральной части твердой фазы, а значит находятся в составе углеводородной фазы в растворенном виде и оказывают негативное влияние на процессы разрушения водонефтяных эмульсий в нефтяном шламе и, как следствие, отрицательно влияют на эффективность разделения и переработки нефтяных шламов механическими методами. Настоящее исследование наглядно продемонстрировало природу никель и ванадийсодержащих соединений в нефтях Краснодарского края, что также дает возможности моделирования методов повышения эффективности переработки нефтяных шламов за счет снижения прочности водонефтяных эмульсий и интенсификации механического разделения шлама.

1. Попова Г.Г., Панюшкин В.Т., Северин К.Е., Максимович В.Г., Сахаров Д.И., Пономарева Ю.В. Мониторинг основных нефтяных месторождений Краснодарского края и сравнительная характеристика нефтяных шламов, образующихся в процессе их эксплуатации // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2012. – № 4. С. 293–301.

2. Панюшкин В.Т., Попова Г.Г., Северин К.Е. Влияние группового состава углеводородов нефтяного шлама на эффективность его разделения и переработки / III Международная научно-практическая конференция «Современные научные исследования: Инновации и опыт», Екатеринбург, 12–13.09.2014 г. **ГИАБ**

КОРОТКО ОБ АВТОРАХ

Попова Галина Георгиевна¹ – кандидат химических наук, доцент,
e-mail: GalaGeya@mail.ru,

Панюшкин Виктор Терентьевич² – доктор химических наук, профессор,
Северин Константин Евгеньевич² – аспирант,

Борисайко (Моисеева) Ядвига Юрьевна¹ – соискатель,

¹ Кубанский государственный технологический университет,

² Кубанский государственный университет.

UDC 504.064.45

ANALYSIS OF DISTRIBUTION OF NICKEL-AND VANADIUM-BEARING NATURAL EMULSIFIERS IN OIL SLUDGE

Popova G.G.¹, Candidate of Chemical Sciences, Assistant Professor,
e-mail: GalaGeya@mail.ru,

Panyushkin V.T.², Doctor of Chemical Sciences, Professor,

Severin K.E.², Graduate Student,

Borisaiko (Moiseeva) Ya.Yu.¹, Applicant,

¹ Kuban State Technology University, 350072, Krasnodar, Russia,

² Kuban State University, 350040, Krasnodar, Russia.

A key solution to the problem of oil sludge reclamation toward reduction in the oil sludge amount, re-use of hydrocarbon material contained in the sludge and enhancement of hydrocarbon processing efficiency is pre-division of oil sludge into solid and liquid phases with separation of oil. Long-term operating, most oil and gas fields in the Krasnodar Territory lack pre-division of oil sludge, and essential amount of oil and strata water is lost with oil refuse as a result. In this situation, it is highly promising to introduce the stage of preliminary mechanical separation of oil sludge in the regional petroleum production industry.

One of the main obstacles to the processes of preliminary mechanical separation of oil sludge is the tight structure of the sludge due to, among other things, stabilization of emulsion of water and oil by natural and artificial emulsifiers.

The author has undertaken the analysis of ways of improving efficiency of oil sludge use by means of enhanced pre-division of sludge and additional separation of oil products. The discussion involves the properties of high-molecular organo-metal petroleum compounds that are natural stabilizing elements for emulsion of water and oil, namely, nickel porphyrins and vanadyl porphyrins.

Key words: emulsion of water and oil, oil sludge, high-boiling fractions, nickel porphyrins, vanadyl porphyrins.

REFERENCES

1. Popova G.G., Panyushkin V.T., Severin K.E., Maksimovich V.G., Sakharov D.I., Ponomareva Yu.V. *Gornyi informatsionno-analiticheskii byulleten'*, 2012, no 4, pp. 293–301.

2. Panyushkin V.T., Popova G.G., Severin K.E. *III Mezhdunarodnaya nauchno-prakticheskaya konferentsiya «Sovremennye nauchnye issledovaniya: Innovatsii i opyt'»,* Ekaterinburg, 12–13.09.2014 g. (Proceedings of III International Conference on Modern Research: Innovation and Experience, Ekaterinburg, 12–13.09.2014), Ekaterinburg, 2014.