

ХИМИЯЛЫҚ ТЕХНОЛОГИЯ ЖӘНЕ ЭКОЛОГИЯ ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ И ЭКОЛОГИЯ

УДК 665.5

Ж.С.Ахметкаримова, А.Б.Татеева

Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТЯНОГО ШЛАМА МЕСТОРОЖДЕНИЯ «КАРАЖАНБАС»

Мақалада Қаражанбас кен орнының мұнай шламын қайта өңдеу үрдісінің мәселесі қарастырылған. Жоғары технологиялық әдістер арқылы мұнай шламының құрамындағы металл мөлшері анықталған.

In this article considered the problem, which connecting with oil-slime on field. The composition property of oil-slime is research and introduce the results of research which showing the effective applying the methods on the process of utilization was descript.

Согласно постановлению Правительства Республики Казахстан от 6 ноября 2002 г. № 1173 «Положение о Министерстве охраны окружающей среды Республики Казахстан» в нашем государстве ведется мониторинг за процессами переработки и утилизации отходов промышленности [1]. Существует проблема утилизации нефтешламов, образующихся при строительстве нефтяных и газовых скважин, при промысловой эксплуатации месторождений, очистке сточных вод, содержащих нефтепродукты, а также при чистке резервуаров и другого оборудования.

Анализ полученных данных показал, что с течением времени происходит «старение» эмульсий вследствие испарения легких фракций, окисления и осмоления нефти, образования коллоидно-мицеллярных конгломератов, дополнительного попадания неорганических механических примесей. Решающим фактором, определяющим загрязняющие свойства шламов, а также направления их утилизации и нейтрализации вредного воздействия на объекты природной среды, является состав и физико-химические свойства. По данным некоторых исследователей, к не утилизируемым нефтесодержащим отходам относятся нефтешламы, образующиеся при очистке емкостей, резервуаров, участков конденсатопроводов, шлам реагентной очистки сточных вод [2]. Удорожание природных ресурсов и ужесточение природоохранных требований в Казахстане заставляет ученых и специалистов отрасли искать новые эффективные способы утилизации нефтяных отходов, достигая при этом дополнительных результатов в виде необходимой и полезной энергии, а также способствуя повышению эффективности и экологической чистоты топливосжигающих установок.

В ходе исследования данной проблемы мы выявили, что в Казахстане близ некоторых месторождений нефтяные разливы настолько велики, что их можно сопоставить с озерами с густой углеводородной смесью [3]. Нефтяные отходы — это различные по составу и физико-химическим свойствам углеводородные смеси, образующиеся в процессах хранения, транспортировки и использования нефтяного топлива, а также нефтепродукты, потерявшие товарные качества и непригодные к дальнейшему использованию по назначению [4].

Изучение теории и практики переработки нефтешлама [5–7] показало, что характер нефти на каждом месторождении практически уникален, и технология утилизации нефтешламов должна разрабатываться индивидуально, с учетом специфики конкретного месторождения.

Следует отметить, что применение нефтешламов в качестве сырья является на сегодня одним из рациональных способов его использования, так как при этом достигается определенный экологический и экономический эффект. Практика показывает, что при производстве продукции из нефтешла-

ма не требуется специального оборудования и дополнительной энергии [5]. Отрицательный же аспект — это необходимость и сложность транспортировки шлама к месту потребления.

Анализ результатов исследования материалов показал, что в нефтешламах часто встречаются тяжелые металлы. Известно, что при переработке нефти получают до 30 % тяжелых нефтяных остатков. Крекинг: остаток, смолистый экстракт, гудрон, полугудрон, мазут, нефтяной пек (из гудрона), отходы (нефтешламы, отработанные масла, кислые гудроны, загрязненные нефтепродукты). Все эти богатые остатки и отходы лишь частично (10–15 %) применяются в промышленности для получения битума, кокса. Неиспользованные отходы и их скопление в результате приводят к тому, что создается неблагоприятная среда со все возрастающим перепроизводством тяжелых остатков, наносящих ощутимый ущерб окружающей среде. Поэтому в целях снижения рисков в перерабатывающих отраслях производства сегодня остро стоит проблема разработки технологических процессов получения тяжелых остатков из отходов и утилизации нефтяных шламов.

В результате поиска путей решения этой проблемы мы произвели анализ компонентного состава продуктов термической и каталитической переработки нефтешлама адсорбционным способом, используя высокоэффективный хроматограф Agilent Technologies 5975, спектр которого приведен на рисунке 1.

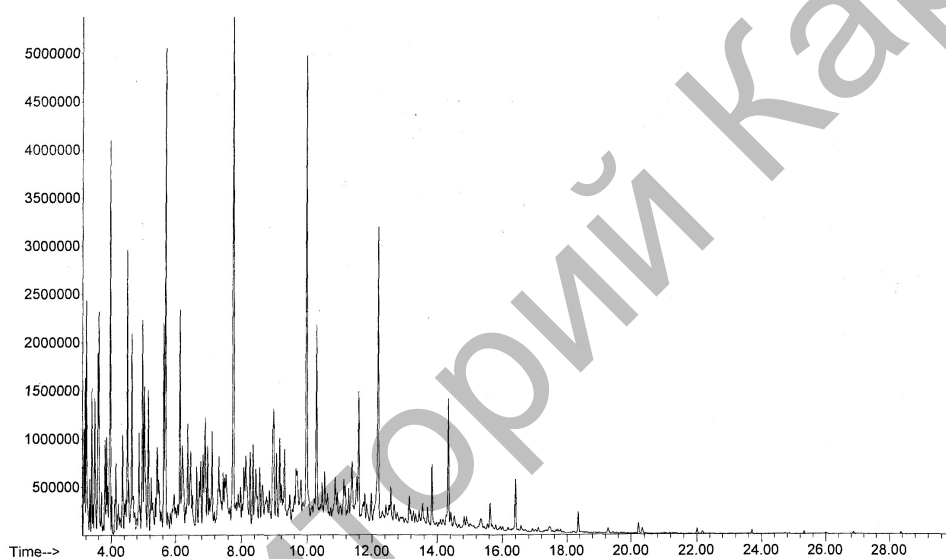


Рис. 1. Спектр фракции 200 °С нефтяного шлама месторождения Каражанбас

Этот метод позволяет разделить вещества близкой природы и определить их количественное содержание в смеси. Анализ показал, что в исследуемой фракции идентификация веществ выявила в смеси содержание углеводородов, наименование которых приведены ниже (табл. 1). Из приведенных результатов следует, что фракция 200 °С на 79,43 % состоит из парафиновых углеводородов; на 10,42 % — из ароматических; на 5,25 % — из непредельных углеводородов и на 4,9 % — из нафтеновых.

Т а б л и ц а 1

Компонентный состав фракции н.к. 200 °С

Компоненты	Содержание (%)		
	Без катализатора	Пирротин	Цеолит
Циклогексан	4,90	0,53	1,29
Ундекан	17,31	4,03	14,75
Додекан	16,11	1,06	4
Декан	11,18	0,90	3,46
1,2,3-триметилбензол	4,44	42,43	17,07
Тридекан	8,33	5,5	2,27
4-Метилдекан	4,95	1,02	0,50
1,2,3,5-Тетраметилбензол	5,98	13,59	0,69

Каталитические методы являются наиболее крупнотоннажными и занимают ключевые позиции в технологических схемах нефтеперерабатывающих предприятиях. Для определения влияния каталитических добавок на выход светлых фракций раствора нами применялась каталитическая переработка шлама. В качестве катализаторов использовался цеолит и пирротин, хроматограммы которых приведены ниже (рис. 2, 3). Данные каталитические системы характеризуются выраженной крекирующей функцией, позволяющей повысить выход легких фракций. Применение катализаторов позволило снизить содержание парафиновых углеводородов, увеличив концентрацию ароматических, нафтеновых, олефиновых и циклодиеновых соединений, усилив детонационную стойкость моторных топлив. Однако следует отметить, что высокое содержание данных компонентов делает топливо химически нестабильным, повышается нагарообразование, ухудшаются показатели топлива при хранении.

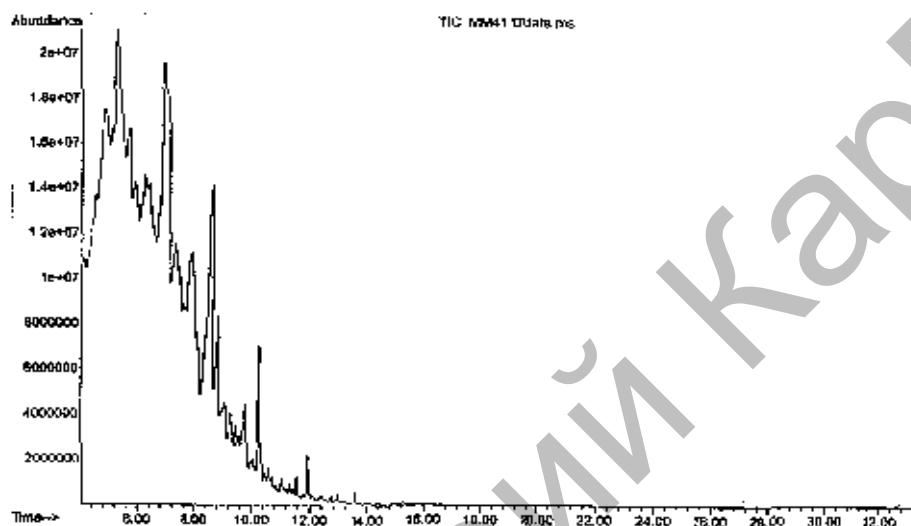


Рис. 2. Хроматограмма фракции н.к. 200 °С, полученной после каталитической переработки нефтяного шлама с использованием катализатора — цеолита

Для получения высококачественных топлив данную фракцию необходимо подвергнуть гидроочистке, либо ввести в процесс присадки замедляющие реакции полимеризации и поликонденсации. Данная фракция может быть исследована для получения бензиновых компаундов. Результаты исследования показывают, что катализаторы влияют не только на скорость осуществляемого процесса, выход фракции, но и на ее состав.

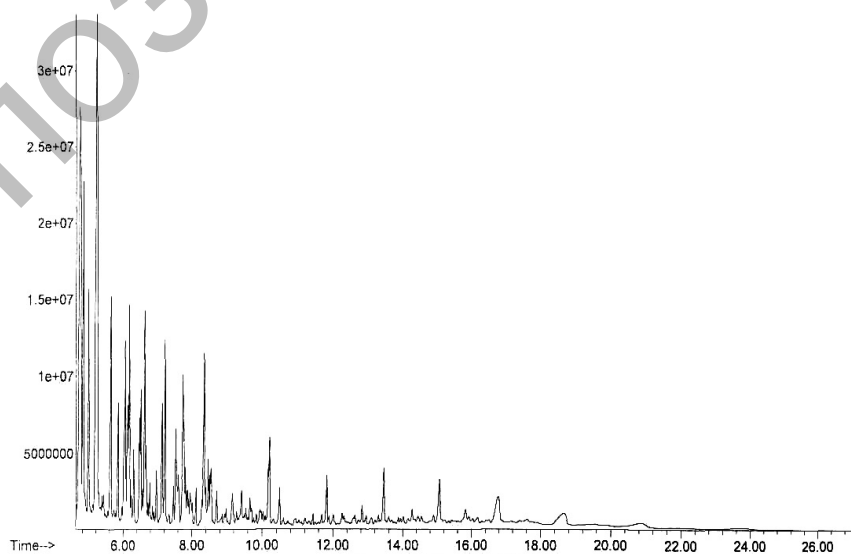


Рис. 3. Хроматограмма фракции н.к. 200 °С, полученной после каталитической переработки нефтяного шлама с использованием катализатора — пирротина

Переработка нефтяного шлама в присутствии катализаторов значительно влияет на состав светлых фракций (табл. 1, 2). При воздействии на процесс переработки пирротинном выявлено 137 соединений, цеолитом — 78. В таблице 2 приведен групповой состав светлых фракций н.к. 200 °С.

Т а б л и ц а 2

Групповой состав светлых фракций н.к. 200 °С

Наименование	Групповой состав (%)		
	Без катализатора	Цеолит	Пирротин
Парафиновые	79,43	36,67	21,567
Ароматические	10,42	43,79	65,377
Нафтеновые	4,9	6	8,15
Непредельные	5,25	8,15	2,017
Циклодиеновые	—	2,75	0,716

Однако все каталитические методы переработки имеют ограничения по содержанию в исходном сырье металлов, снижающих эффективность данных процессов. Существует ряд причин, вызывающих необходимость удаления металлов из нефти. Такие металлы, как никель, железо и ванадий катализируют нежелательные реакции дегидрирования и коксообразования. Присутствие их в нефти наносит ущерб нефтеперерабатывающему оборудованию, снижает срок службы газотурбинных и котельных установок. Ванадий-органические соединения являются основными стабилизаторами нефтяных эмульсий, затрудняющими их разрушение. Высокий уровень отложений металлов снижает присущую каталитическую активность по двум механизмам: ограничение доступа к активным центрам и образование реакционноспособных промежуточных веществ, которые атакуют и разрушают каталитически активные центры. Разрушение кристаллической решетки цеолитов вызывает ванадий, образуя легкоплавкие соединения в виде ванадатов при регенерации катализатора. Общеизвестно, что никель и ванадий являются ценными металлами, к тому же ванадий относится к редкоземельным металлам и применяется в полупроводниковых материалах. Тяжелые же нефти Западного Казахстана, к которым относится месторождение Каражанбас, отличаются именно большим содержанием ряда металлов.

Содержание никеля и железа мы определяли на атомно-адсорбционном спектрометре АА 140/240 фирмы Varian. Определение микроэлементов в нефтях методом атомно-адсорбционной спектроскопии является наиболее современным и широко используемым методом и позволяет устанавливать содержание целого ряда металлов с точностью до грамма на тонну. Этим методом в исследуемых образцах после термической и каталитических переработок устанавливалось наличие таких металлов, как железо и никель, содержание которых приведено в таблице 3.

Т а б л и ц а 3

Содержание Fe и Ni в исследуемых образцах нефтяного шлама (в твердых остатках)

Исследуемый образец	Содержание микроэлементов, г/т	
	Fe	Ni
Исходный НШ	105	6
Переработанный НШ	730	71
Переработанный НШ с добавкой катализатора — цеолита	265	428

Также наличие микроэлементов в составе исследуемого нефтяного шлама определяли атомно-эмиссионным методом анализа, используя Спектрограф ДФС-8, и Спектропроектор Пс-18. Полученные данные представлены в таблице 4.

Т а б л и ц а 4

Содержание металлов в исследуемых образцах нефтяного шлама (в твердых остатках)

Исследуемый образец	Содержание микроэлементов, г/т			
	Cr	Mn	V	Ni
Исходный НШ	80	400	250	250
Переработанный НШ с добавкой катализатора — цеолита	400	600	500	800

Анализ показал, что в нефтяном шламе месторождения Каражанбас присутствует значительное содержание таких металлов, как никель, хром, марганец, ванадий и железо. Для определения микроэлементов в составе исследуемого нефтяного шлама авторами был произведен анализ с использованием каталитической добавки — цеолита. Ведется работа по анализу и интерпретации полученных результатов переработки нефтешлама с использованием каталитической добавки — пирротина.

Предварительные результаты проведенного анализа результатов переработки нефтешлама позволили авторам прийти к следующему выводу: каталитическая переработка с использованием цеолита в виде катализатора, по сравнению с термически обработанным остатком нефтяного шлама, увеличивает содержание никеля, ванадия в твердом остатке. Авторы предполагают, что цеолит выступает в качестве хорошего сорбента для металлов, и процесс основан на свойстве никеля к сорбции (осаждению) на сорбент. После исследования влияния пирротина на твердый остаток нефтяного шлама авторы пришли к выводу о том, что следует провести сравнительный анализ влияния каталитических добавок на содержание металлов в них.

Сегодня остро стоит проблема увеличения выхода светлых (легких) фракций из нефтей. Авторы данной статьи считают, что обозначенная в рамках статьи проблема может быть решена путем их углубленной переработки с широким применением каталитических добавок.

Таким образом, полученные данные позволяют нам предположить, что в целях извлечения таких ценных металлов, как Ni и V имеется возможность переработки нефтяного шлама месторождения Каражанбас с применением каталитических методов переработки нефти. Развитие данного направления в отрасли особенно актуально для Республики Казахстан на современном этапе.

Список литературы

1. Постановление Правительства Республики Казахстан № 1173 «Положение о Министерстве охраны окружающей среды Республики Казахстан» от 6 ноября 2002 г.
2. Крапивский Е.И. Радиоэкологический мониторинг территорий и оборудования нефтегазового комплекса // Экологическая химия. — 2004. — № 13(4). — С. 236–247.
3. Алимбаев К.Р. Разработка процессов утилизации побочных продуктов нефтепереработки и отходов углеводородного сырья. — Алматы, 1999. — С. 97–120.
4. Венх М.Л., Жалгасулы Н.Ж., Жантохов С.К. Перспективы снижения загрязнения окружающей среды // Вестник КазНТУ. — 2007. — № 1. — С. 158–161.
5. Жантохов С.К., Байсынов Ш.Д., Оразбекова Р.Ж. Высокопроизводительная переработка земляных амбаров нефти // Новое в безопасности.
6. Артемова Г.Т. Экологическая оценка влияния нефтяных загрязнений на окружающую среду. — Алматы. — 2001.
7. Елашева О.М., Лубсандоржиева Л.К., Смирнов И.Н., Федорова Е.В. Вовлечение дренажных эмульсий и нефтешламов в товарную нефть // Химия и технология топлив и масел. — 2003. — № 3. — С. 54–56.