

УДК: 625.731:624.138.23

Д. К. МЕНДАЛИЕВА, Д. Б. ЯКУПОВА, З. Х. КУНАШЕВА, И. В. МИЗАНОВА

(Западно-Казахстанский государственный университет им. М. Утемисова, Уральск, Казахстан)

ВЛИЯНИЕ КАЧЕСТВЕННОГО И КОЛИЧЕСТВЕННОГО СОСТАВА РЕЗЕРВУАРНОГО НЕФТИНОГО ШЛАМА НА СПОСОБЫ ПЕРЕРАБОТКИ

Аннотация. Установлен групповой углеводородный состав нефтешлама (резервуарного типа), фракционный состав продукта термолиза. Фракционный состав идентифицирован методом ИК-спектроскопии. Показана линейность фракционного состава от температуры, определен материальный баланс процесса термолиза нефтешлама.

Ключевые слова: углеводородный состав, фракционные состав, нефтяные отходы резервуарного типа, физико-механические свойства, термолиз, материальный баланс.

Тірек сөздер: көмірсүтекті құрамы, фракционды құрамы, резервуарлы типтің мұнай қалдықтары, физика-механикалық қасиеттер, термолиз, материалдық тенгерімі.

Keywords: hydrocarbonic composition, fractional structure, oil slime of reservoir type, physic-mechanical characteristics, termolize, material balance.

Введение. Необходимость утилизации нефтяных отходов определяется экологическими проблемами, которые возникают в результате производственной деятельности при добыче, хранении, транспортировке и переработке нефти. Наряду с этим нефтяные отходы могут быть использованы в качестве вторичного сырья для получения ценных продуктов или вновь использоваться в тех или иных технологических процессах [1, 2].

В работах [3, 4] рассмотрены эффективные пути утилизации отходов и области применения нефтяных отходов различной природы. Донные отложения нефтяных резервуаров характеризуются низким содержанием механических примесей (1-2%), металлов и высоким содержанием нефтепродуктов (72-95%). Перечисленные особенности позволяют найти способ высококвалифицированной переработки нефтяных шламов в смежных отраслях промышленности. Большая часть компонентов донных отложений при невысоких температурах является водостойкой и малоактивной, что позволяет использовать нефтешлам в составах гидроизоляционных материалов, устойчивых к воздействию растворов слабых кислот и щелочей. Значительное содержание парафинов в нефтяных шламах свидетельствует о хороших антакоррозионных свойствах нефтешлама, которые могут проявляться в составе материалов длительное время [5]. В работе [3] отмечается, что в зависимости от состава и свойств нефтешламы могут утилизироваться деструктивными, недеструктивными методами.

Результаты исследования ОАО «Когалымнефтегаз» показали, что содержание нефтепродуктов в шламе колеблется в пределах от 2 до 13,870 г/кг. Нефтяная часть шлама представлена в основном парафино-нафтеновыми углеводородами - 41,8%, из них 20% - твердые парафины. Асфальтены составляют 5,6%, смолы - 19,2%, полициклические ароматические углеводороды - 20,1% [4].

Качественный и количественный состав резервуарного нефтешлама определен в работе [5]: влажность, % - 16,8; механические примеси, % - 1,4; зола механических примесей, % - 58,6; нефтепродукты, г/кг - 725; содержание металлов, мг/кг, свинец - 8,5; марганец - 62; хром - 7,06; железо - 4489; алюминий - 1532; медь - 12.

Утилизация нефтешламов методом термической обработки для получения готовой продукции предложена в работах [5, 6].

В работе [7] предложен процесс жидкофазного термолиза, направленный на переработку донных отходов и высокостойких нефтеэмulsionных шламов. Для изучения факторов процесса проведено моделирование процесса жидкофазного термолиза нефтешламов. Процесс проводился на лабораторной установке при атмосферном давлении и постепенном нагреве до 550 °C. Показано, что на выход продукта влияет не только углеводородный и компонентный состав сырья, но и фракционный состав нефтепродуктовой части.

В работе [8] показано, что углеводородная фаза, получаемая в ходе термической переработки нефтеотходов, обладает повышенным содержанием асфальто-смолистых компонентов. Авторами предложено использование нефтяных отходов в качестве сырья для получения ценных продуктов или вновь использовать их в тех или иных технологических процессах.

Возможность использования нефтешламов в качестве техногенного сырья определяется компонентным составом, свойствами. В связи с этим целью данной работы явилось изучение группового, фракционного состава нефтяного шлама.

Материал и методика

В качестве объекта исследования использован нефтяной шлам из резервуара месторождений Западно-Казахстанской области.

Термогравиметрический анализ объекта производился на дериватографе, обеспечивающем точную регистрацию всех фазовых переходов первого рода, кинетических констант процессов. Скорости нагрева образцов варьировались от 2,5 до 20°C/мин. ИК-спектры получены на приборе ИК-Фурье-спектрометр.

Содержание парафинов было определено согласно ГОСТ 11851-85. Определение содержания наftenовых углеводородов было проведено в соответствии с ГОСТ Р 52063-2003. Содержание ароматических углеводородов было определено по ГОСТ 12329-77. Содержание смол было определено согласно ГОСТ 15886-70. Содержание асфальтенов было определено согласно стандарту ASTM D6560-00(2005). Содержание воды было определено в соответствии с ГОСТ 2477.

Результаты и обсуждения

В соответствии с регламентирующими методиками испытаний проведен анализ на групповой углеводородный состав изучаемого нефтяного шлама. Показано, что в составе шлама преобладают арены и парафины. Нафтены и смолы составляют 12,4 и 17,8 % масс, соответственно. Самым меньшим содержанием характеризуется группа асфальтенов - 8,9 % масс.

Для расширения области использования нефтешлама в качестве сырья проведены исследования методом дифференциального термического анализа (ДТА). Результаты представлены на рисунке 1. На кривой ДТА образца нефтешлама (рисунок 1) при температуре 60°C наблюдается небольшой эндотермический эффект, которому соответствует перегиб на кривой при убытке массы 2-3%. При дальнейшем повышении температуры на кривой термогравиметрии (ТГ) наблюдается убыль массы, не сопровождающаяся какими-либо тепловыми эффектами. По-видимому, происходит испарение летучей фракции. Выше температуры 270°C наблюдается значительный экзотермический скелет с максимумом по ДТА при 340°C. На кривой ТГ этому процессу соответствует перегиб при убытке массы 50%. Данный процесс заканчивается при 450°C и убыль массы при этой температуре составляет 90%. Выше этой температуры происходит окисление свободного углерода с максимумом экзотермического эффекта при 500°C. Процесс заканчивается с достижением температуры 600°C.

Результаты термолиза нефтешлама показали, что в интервале температур 20-150°C не наблюдалось выхода продуктов, что позволяет сделать вывод об отсутствии в составе данного образца нефтешлама легколетучих соединений. С момента начала термолиза и до полного завершения процесса не зафиксировано выделение газообразных продуктов, то есть термообработка не сопровождается крекингом более тяжелых углеводородов. Потери составили 18,9 % масс. В составе жидких продуктов преобладает средняя фракция углеводородов (150-350°C) до 29 % масс. Тяжелые и остаточные углеводороды представлены в меньшем количестве – 10,8 и 7,9 % масс. Соответственно. Материальный баланс процесса термолиза приведен в таблице 1.

Термолиз изучаемого нефтяного шлама свидетельствует о возможности использования его с учетом углеводородного состава в качестве вторичного сырья для получения готовой продукции. Состав продуктов термической переработки резервуарного шлама в широком фракционном составе указывает на богатый нативный потенциал его фракций.

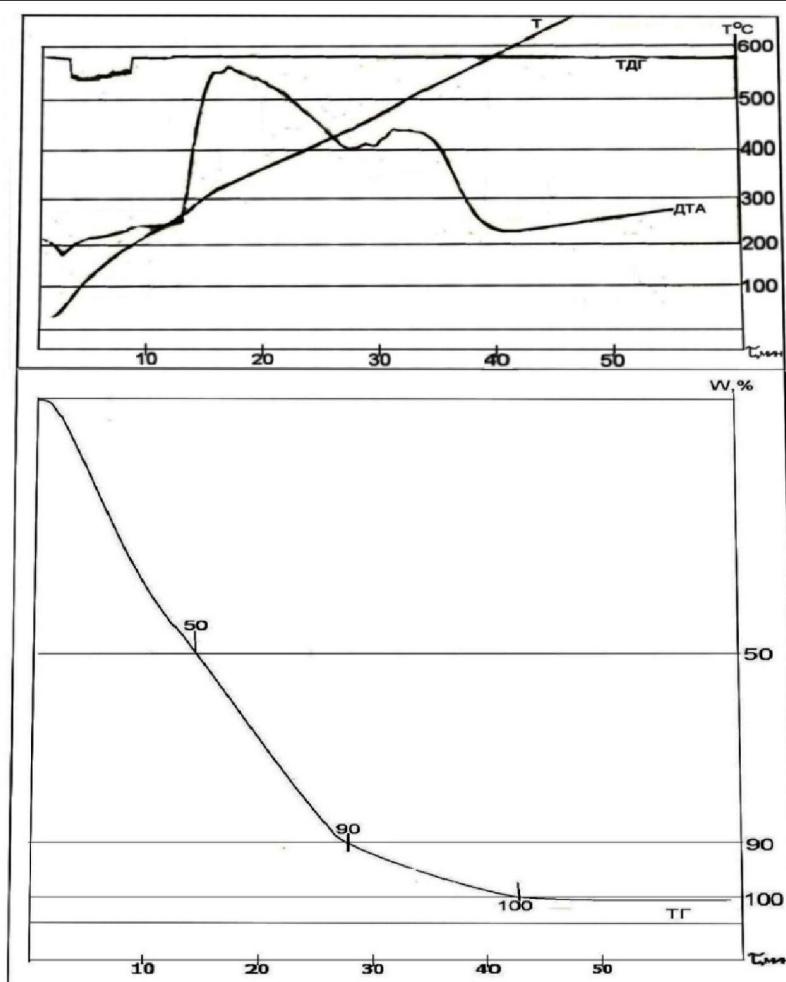


Рисунок 1 – Результаты термогравиметрических исследований нефтяного шлама резервуарного типа месторождений Западно-Казахстанской области

Таблица 2 – Материальный баланс процесса термолиза нефтешлама резервуарного типа

Фракция	150-250°C	250-350°C	350-450°C	450-550°C	Зольный остаток
Масса, г	5,53	8,94	5,42	3,94	15,38
% масс	11,0	17,9	10,8	7,9	32,1
Объем газа, мл		<10			–

Зависимость фракционного состава продуктов термолиза от температуры процесса носит линейный характер (рисунок 2), что делает его пригодными для фракционного разделения в зависимости от дальнейшего использования или переработки.

Полученные экспериментальные данные позволяют моделировать способ переработки нефтяного шлама с целью получения продуктов в широком фракционном составе. Анализ данных таблицы 2 показывает, что из образца при температуре 90-120 °С удаляются легкие фракции. Дальнейшая термическая обработка промежуточного продукта при температурах от 120 до 220-250°C позволит выделить средние фракции (смесь керосина, лигроина, соляровых фракций, мазута, масел и т.д.).

Остаток с температурой кипения выше 250°C, подвергаясь термообработке, способствует получению смеси продуктов (вазелина, церезина, парафина). При достижении температуры 450°C наблюдается выход тяжелых фракций и их частичная деструкция.

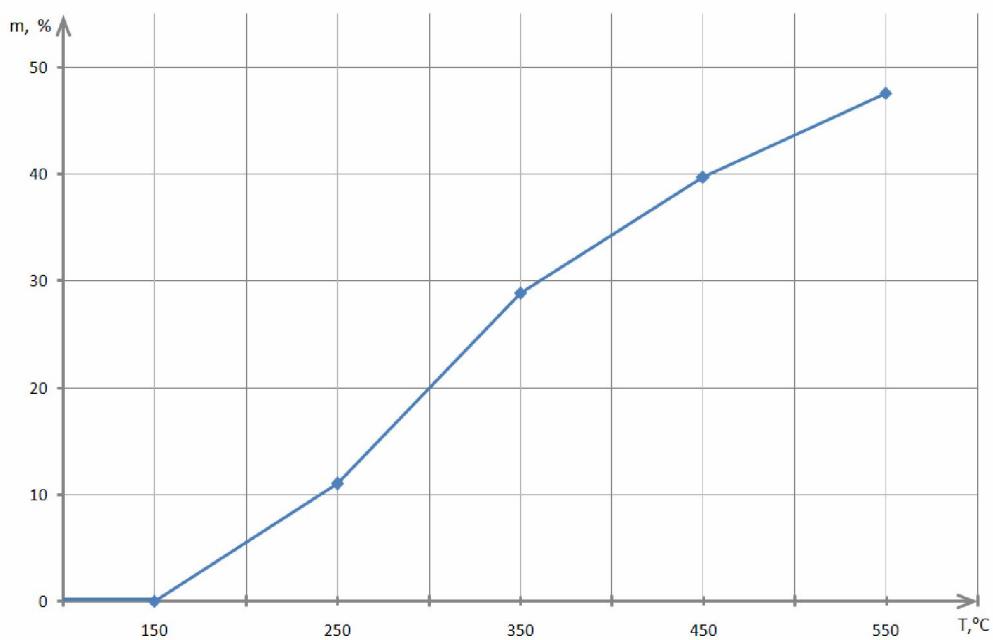


Рисунок 2 – Влияние температуры на образование жидких продуктов термолиза

Установлено, что в ИК-спектре образца фракции 150–250 °С наблюдаются полосы при 2956–2854 cm^{-1} , соответствующие валентным колебаниям CH_3 группы алканов, полосы 1457–1378 cm^{-1} отнесенные к деформационным колебаниям алканов. Помимо вышеуказанных в спектре зафиксированы деформационные колебания (1768 cm^{-1}), характерные для ароматических соединений (рисунок 3).

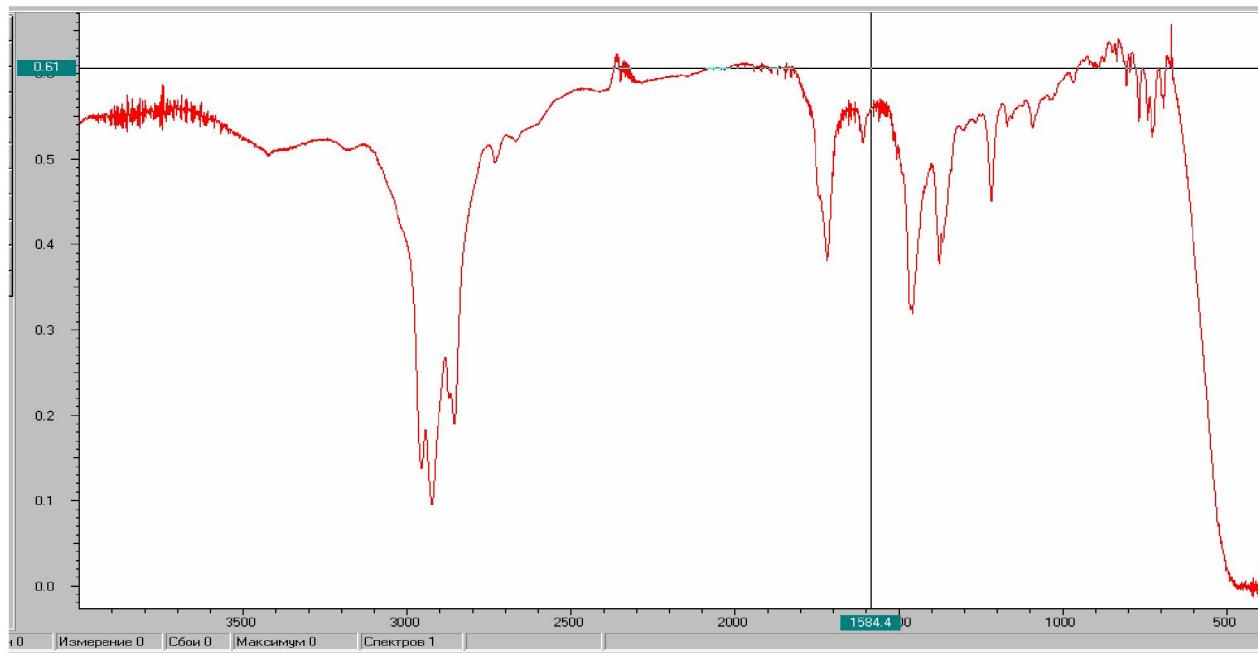


Рисунок 3 – ИК-спектр углеводородной фракции 150–250 °С

ИК-спектры образцов фракционного состава 350–450 °С и выкипающие выше 450 °С имеют одинаковый набор полос поглощения, а именно:

2954–2849 cm^{-1} валентные колебания CH_3 группы алканов; 1399–1340 cm^{-1} деформационные колебания алканов и отличаются лишь интенсивностью полосы поглощения в области 750 cm^{-1} .

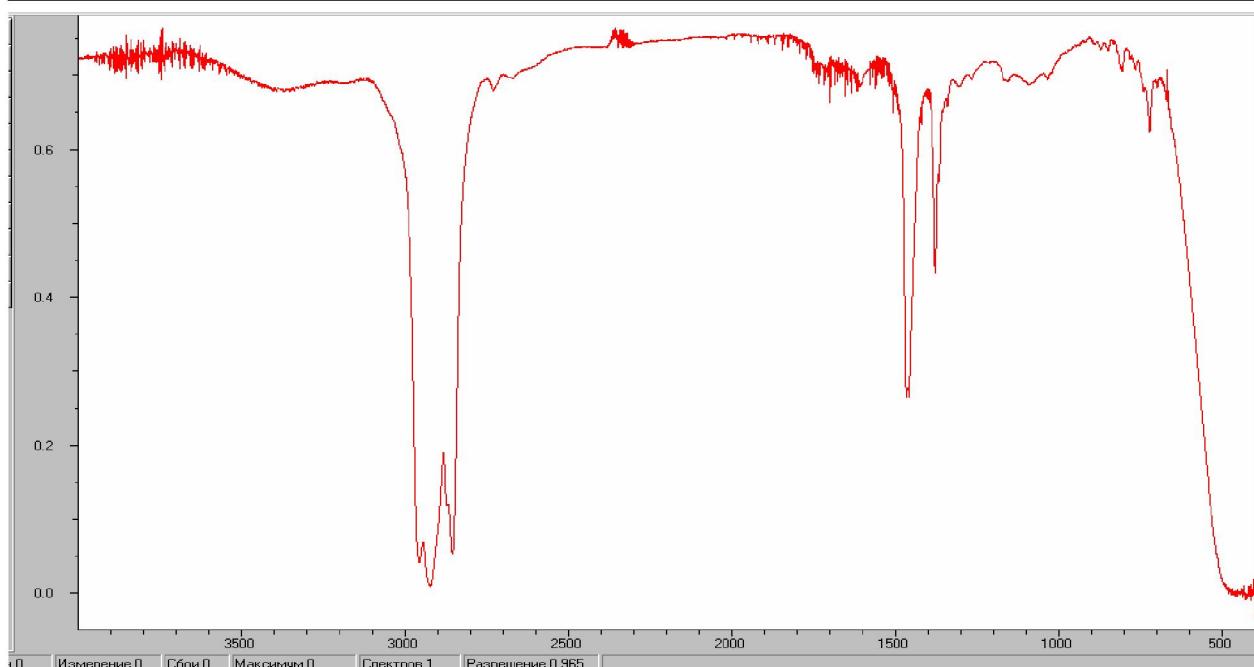


Рисунок 4 – ИК-спектр углеводородной фракции 350-450°C

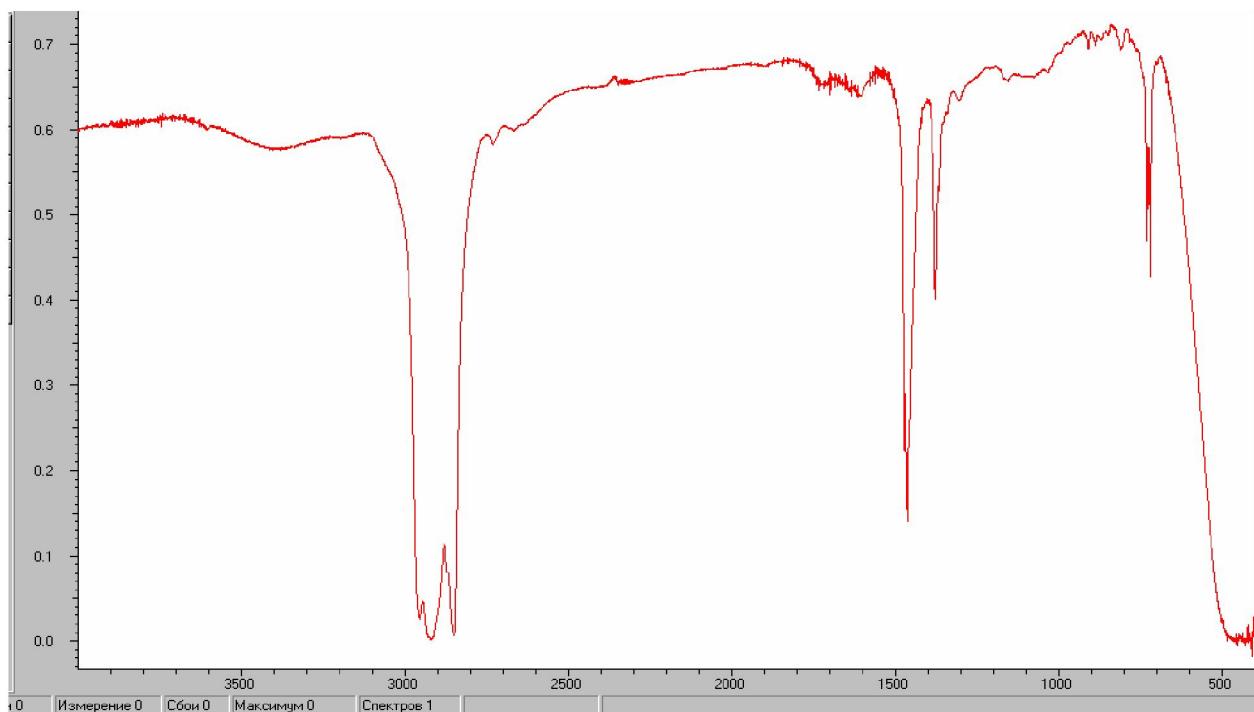


Рисунок 5 – ИК-спектр углеводородной смеси, выкипающей при температуре выше 450°C

Установленный качественный и количественный состав фракций нефтешлама показал наличие до 30% парафиновых углеводородов.

Присутствие парафинов, особенно твердых, усложняет перекачку и переработку продукта, ухудшает эксплуатационные качества получаемых нефтепродуктов, и в первую очередь температуру застывания.

Содержание парафинов в нефтешламе может изменяться в зависимости от их происхождения в весьма широких пределах. Большая часть парафина выкипает в том же температурном интервале, что и масляные дистилляты. Поэтому разделить парафины и масла в процессе переработки

нефтешлама невозможна. Это очень сложный и длительный процесс, так как в масляных фракциях содержатся главным образом парафины нормального строения, а в высококипящих фракциях и остаточных продуктах преобладают парафиновые углеводороды изостроения.

Таким образом, полученные экспериментальные данные показывают, что в результате термообработки образца нефтяного шлама могут быть получены различные фракции продуктов и на их основе можно получить широкий ассортимент продуктов, способных применяться в качестве различных видов топлива или создания на их основе композиционных материалов.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Бадикова А.Д., Кудашева Ф.Х., Мусина А.М., Гимаев Р.Н. и др. Использование отходов нефтехимии в нефтедобыче // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2011. – № 12. – С. 53-55.
- 2 Егоров А.Н., Шантарин В.Д. Эффективные пути утилизации отходов нефтеперерабатывающей отрасли // Нефть и газ. – 2012. – № 1. – С. 95-100.
- 3 Барахнина В.Б. Использование нефтешлама в качестве вторичного материально-сырьевого ресурса // Экологический вестник России. – 2011. – № 9. – С. 16-21.
- 4 Егоров А.Н., Шантарин В.Д. Эффективные пути утилизации отходов нефтегазоперерабатывающей отрасли // Нефть и газ. – 2012. – № 1. – С. 95-99.
- 5 Шпербер Е.Р., Боковикова Т.Н., Шпербер Д.Р. Применение донных отложений нефтяных резервуаров в производстве кровельного материала // Химия и технология топлив и масел. – 2011. – № 6. – С. 3-6.
- 6 Обоснование инвестиций в строительство полигона утилизации и переработки отходов бурения и нефтедобычи АО «Лукойл-Когалымнефтегаз». – Т. 1. Общая пояснительная. – Сургут, 1996.
- 7 Ахметов А.Ф., Десяткин А.А., Соловьев А.С. Жидкофазный термолиз-эффективный способ переработки нефтяных отходов с большим содержанием механических примесей // «Экологические технологии в нефтепереработке и нефтехимии» Тез. докл. науч.-практ. конф. – Уфа: ИПНХП, 2003. – С. 111-112.
- 8 Онгарбаев Е.К. Физико-химические превращения в нефтяных отходах и разработка способов их утилизации: Дис. ... канд. хим. наук. – Алматы, 2001. – 117 с.

REFERENCES

- 1 Badikova A.D. Kudasheva F.Kh. Mussina A.M. Gimayev R. N., etc. *Neftepererabotka i neftechimiya*. 2011, 12, 53-55 (in Russ.).
- 2 Egorov A.N. Shantarin V.D. *Neft i gas*, 2012, 1, 95-100 (in Russ.).
- 3 Barakhnina V. B. *Ecologicheskiy vestnik Rossii*, 9, 2011, 16-21(in Russ.).
- 4 Egorov A.N. Shantarin V.D. *Neft i gas*, 1, 2012, 95-99(in Russ.).
- 5 Shperber E.R. Bokovikova T.N., Shperber D. R. *Chimiya i technologiya topliv i masel*, 2011, 6, 3-6(in Russ.).
- 6 Justification of investments into construction of the range of utilization and processing of waste of drilling and JSC Lukoil-Kogalymneftegaz oil production. T.1. *The general explanatory*. Surgut. 1996 (in Russ.).
- 7 Akhmetov A.F. Desyatkin A.A. Solovyov A.S. *Tezis. Ufa*, 2003, 111-112 (in Russ.).
- 8 Ongarbayev E.K. - Diss. Almaty, 2001, 117(in Russ.).

Резюме

Д. К. Медалиева, Д. Б. Якупова, З. Х. Құнашева, И. В. Мизанова

(М. Өтемісов атындағы Батыс Қазақстан мемлекеттік университеті, Орал, Қазақстан)

РЕЗЕРВУАРЛЫ МҰНАЙ ҚАЛДЫҚТАРЫН ӨНДЕУ ТӘСІЛДЕРІНЕ БАЙЛАНЫСТЫ САПАЛЫҚ ЖӘНЕ САНДЫҚ ҚҰРАМДАРЫНЫҢ ӘСЕРІ

Резервуарлы типтің мұнай қалдықтарының топтық көмірсүтекті құрамы, термолиз өнімінің фракционды құрамы анықталды. Фракционды құрамы ИК-спектроскопия әдісі арқылы идентифицирленген. Температураға байланысты фракционды құрамының желілігі көрсетілген. Мұнай қалдықтарының термолиз үдерісінің материалдық теңгерімі көрсетілген.

Тірек сөздер: көмірсүтекті құрамы, фракционды құрамы, резервуарлы типтің мұнай қалдықтары, физика-механикалық қасиеттер, термолиз, материалдық теңгерімі.

Summary

D. K. Mendarieva, D. B. Yakupova, Z. Kh. Kunasheva, I. V. Mizanova

(West Kazakhstan state university. M. Utemisov, Uralsk, Kazakhstan)

INFLUENCE OF QUALITATIVE AND QUANTITATIVE COMPOSITION OF RESERVOIR OIL SLIME ON WAYS OF PROCESSING

The group hydrocarbonic composition of oil slime (reservoir type), fractional structure of product termolize is carried out. The fractional structure is identified by IK-spectroscopy method. Linearity of fractional structure from temperature is shown, the material balance of process termolize oil slime is defined.

Keywords: hydrocarbonic composition, fractional structure, oil slime of reservoir type, physic-mechanical characteristics, termolize, material balance.

Поступила 01.04.2014г.