

(Х. Досмұхамедов атындағы Атырау мемлекеттік университеті)

КАСПИЙ МАҢЫ АЙМАҒЫНДАҒЫ ТІРШІЛІК ҮШІН МҰНАЙДАҒЫ ВАНАДИЙДІҢ ЭКОЛОГИЯЛЫҚ ЖАЙЫ

Аннотация

Қазіргі заманғы физикалық-химиялық тәсілдерді қолдана отырып, Каспий теңізінің қазақстандық аймағындағы атмосфера, суда және топырақта улы мұнай қосындыларының бар екендігін анықтау және ретроспектроскопиялық талдаманы жүзеге асыру қажет. Тек осындай жағдайда ғана табиғат қорғау шараларын ұсыну үшін толық ақпарат ала аламыз.

Кілт сөздер: ванадий, экология, мұнай, мазут, резонанс.

Ключевые слова: ванадий, экология, нефть, мазут, резонанс.

Keywords: vanadium, ecology, oil, fuel oil, resonance.

Каспий маңы мұнайларындағы химиялық элементтердің ішінде d-металдар V, Mn, Fe, Ni көбірек кездеседі. Олардың арасында ванадий 0,03-тен 400г/т аралыққа дейін өзгереді, ал одан кейінгі металдардың мөлшерлері 1-кестеде келтірілген [1].

Өткен ғасырдың 70-жылдарының аяғында игеріле бастаған Бозашы түбегіндегі мұнайларда электрондық парамагниттік резонанс (ЭПР) және химиялық әдістермен жүргізілген зерттеулер (Р.Насиров, 1977) [2] ванадий металының өндірістік мөлшері барын анықтады. Кейінірек бұл мұнайларда периодтық жүйедегі көптеген d металдардың мөлшерлері анықталып (1-кесте), олардың кейбіреулерін осы мұнайлардан алу тиімді екені дәлелденді .

1-кесте – Батыс Қазақстанның шикі мұнайларындағы күкірт пен металдардың мөлшері (грамм есебімен бір тонна мұнайға шаққанда)

S , %	d-металдар														s,p металдар				
	V	Ni	Mn	Fe	Zn	Ti	Cu	Co	Cd	Cr	Ag	Pd	Pt	Mo	Pb	Sr	Be	Mg	Sn

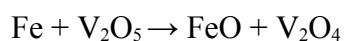
0,1	0,05	2	0,7	9	1,2	10	3	0,1	0,02	0,017	0,02	0,02	0,02	0,06	0,01	0,03	0,05	0,08	0,01
2,5	383	90	30	80	40	70	20	5	0,07	0,042	-	0,03	0,03	0,32	2,80	7	0,06	38	0,04

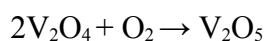
Ескерту: бөлшек алымында элементтердің мұнай құрамындағы аз мөлшері, ал бөлімінде тиісінше олардың ең көп мөлшерлері келтірілген.

VB топ металдарының ішінде машина жасау ісінде алғашқы қолданылғаны – ванадий. Болат құрамына аздаған мөлшерде (0,2-0,3%) ванадийді қосқан кезде, ол болат құрамындағы сутекті және азотты қосып, оттекті жұлып алады және болаттың пластикалық қасиетін жақсартып, оның механикалық әсерлерге төзімділігін арттырады. Стандарт бойынша, болат құймадағы ванадий Ф әрпімен белгіленеді. Мәселен, түрлі мықты серіппелер жасалынатын болат құйма 60СГХФА 0,6 көміртегін және бір процент мөлшерінде Si, Mn, Cr және V құрайды. Мұндағы А әрпі жақсартылған болатты білдіреді. Мұндай жақсартылған болат құймалардан механикалық күш түсіп тұратын машина бөлшектерін (рессорлары, біліктері) және ұшақ моторлары мен біліктерін жасайды. Бүкіл дүние жүзі бойынша бір жыл ішінде 10 мың тонна мөлшерінде ванадий металы өндіріледі. Ванадий қосылыстары шыны, керамика өндірісінде кеңінен қолданылады. Ванадий тұздары әйнекті көк және көгілдір түске бояса, ал фарфорды және керамиканы алтын түске безендіреді. Мата өндірісі үшін ванадий қосылыстары қара және көк бояулар, катализатор ретінде күкірт қышқылы өндірісінде, мұнай крекингісінде, сірке қышқылын және жасанды каучук алуда, түсті фото және киноплёнкілер дайындауда осы кезеңге дейін өз маңызын жойған жоқ.

Кезінде Менделеев периодтық жүйеге орналастырған 23-нөмерлі элемент және оны швед ғалымы Нильс Сефстрмнің ертедегі скандинавиялықтардың әйел тәңірісі болып саналатын Ванадистің құрметіне ванадий деп атаған металл Бозашы түбегі мұнайларының әрбір тоннасында 0,5 килограммға дейін жететіні осы заманғы физика-химиялық әдістер көмегімен толық дәлелденді.

Айта кетер бір жай: бұл құнды конструкциялық металдың мұнай құрамында едәуір мөлшерде болуы мұнайды айыру процесіне және одан шығатын өнімдер сапасына өте жағымсыз әсерін тигізеді. Құрамында ванадий металы белгілі мөлшерден асқан (0,0004%) мұнай өнімдері (мазут, керосин) жанған кезде, жылу электр станцияларындағы қазанның сыртқы бетінде, ұшақтардың газтурбиналық двигательдерінің жану камерасында аса зиянды ванадий коррозиясы орын алады. Бұл процесс мұнай өнімінің жануы кезінде V₂O₅ түзіліп, оның V (IV) дейін тотықсыздануымен сипатталады:





Құрамында ванадийі бар мұнайлардан алынған мазуттың жануы кезінде ванадийдің улы тотықтары түзіліп, ауаны бүлдіріп, қоршаған ортаға үлкен экологиялық зардап келтіреді. Батыс Қазақстан мұнайларынан алынған мазуттың жануы кезінде жылына 6 мың тонна мөлшерінде ванадийдің бес тотығы түзіліп, оның 50 пайызы түтінді газдармен бірге ауаға таралады. Ванадий тотықтарының, ванадаттардың және оның хлоридтерінің аэрозолдары өте күшті аллергиялық реакцияларды: тыныс демікпесі козуын, бронхопазымды, мұрыннан қан кетіретін ауыр ринитті туғызады.

Батыс Қазақстанда құрамында ванадийі өте көп мұнайлардың жеткілікті қоры болуына қарамастан, осы құнды металды шикізат ретінде мұнайлардан бөліп алудың өндірісі әлі күнге дейін ұйымдастырылмаған.

Жақын жылдарда еліміздің мұнай айыру зауыттарында және ірі жылу орталықтарында бұл металды бөліп алу мәселесі өз шешімін табуға тиіс.

Атырау қаласының тұрғындары үшін ұзақ уақыт бойына Атырау мұнай өңдеу зауытының (АМӨЗ) мұнай-газ қызметі экологиялық қауіп төндіріп келеді. Егер олардың 2006 жылы мәлімдеген деректеріне сүйенсек, қалдықтар 4546 тонна құрап, 2005 жылмен салыстырғанда атмосфераға тасталған күкірт қостотығының көлемі 385 тоннаға азайған. Алайда бұл зауыт ұзақ уақыт бойына жыл сайын шамамен 3 млн тонна жоғарғы ванадийлі Маңғышлақ мұнайын өндеп келгенін атап өтуге болады. Біздің деректеріміз бойынша, олар тұтынатын мұнайдағы ванадий құрамы жоғары және 40г/т құрайды. Ал алынған мазуттағы ванадийдің құрамы одан да көп – 70 г/т құрайды.

Бұл жұмыста алғаш рет Атырау жылу өндіру орталығының қазандарына қолданылатын жанармай (мазут) құрамындағы ванадий металы мөлшерін электрондық парамагниттік резонанс (ЭПР) әдісінің қолданылуы іске асты және тәжірибелік мәліметтер негізінде Батыс Қазақстан мұнайларынан (Маңғышлақ және Мартыши мұнайлары қоспасы) Атырау мұнай өңдеу зауытында (АМӨЗ) алынған мазуттың жануы кезінде жылына қанша мөлшерде ванадийдің бес тотығының түтіндік газдар мен ауаға таралатына есептеулер жүргізілді.

Қазіргі таңда АМӨЗ зауытында 1 жыл ішінде әрбір тоннасы осындай мөлшерде ванадий металын құрайтын 2,3 млн тонна мөлшеріндегі мұнай қоспасы (50% – Маңғышылақ мұнайы, 35% – Мартыши мұнайы, 15% – басқа мұнайлар) тікелей айдауға жіберіліп, одан жанармай (бензин, мазут) және 30 мың тонна мөлшерінде кокс алынды. Алынған мұнай коксы құрамындағы ванадий металы мөлшері 0,030%-дан аспағандықтан, ол алюминий өндірісінде пайдаланылады. Ал бұл мұнай қоспасынан алынған мазут өнімі Атырау жылу орталығында пайдаланылып келеді.

Атырау жылу орталығында (АЖО) қолданылатын мазут құрамындағы ванадий негізінде ауаға жыл ішінде таратылатын (V_2O_5) мөлшерін анықтауды қарастырамыз.

Зерттелген мазут құрамындағы ванадий анықтау ісі, мұнай құрамындағы ванадийді анықтауға ұқсас жүргізілді. Бұнда да эталон үлгі ретінде Ботахан мұнайы алынды (22 г/т). Бірдей жағдайда жазылған мазут және эталон үлгісінің ЭПР спектрлерінің негізінде мазут құрамындағы ванадий төмендегі өрнекпен есептелінеді:

$$\tilde{N}_{\dot{O}}^{\dot{A}E\dot{I}} = \frac{C_{y\dot{O}} l_x}{l_{y\dot{O}}}$$

мұндағы $C_{эм}$ – эталон үлгідегі ванадий мөлшері, l_x – зерттелетін мазут спектріндегі ванадийдің 4_{II} – желісі амплитудасы, см. Ал, $l_{эм}$ – эталон үлгі спектріндегі ванадийдің 4_{II} – желісі амплитудасы (см).

Екі бірдей жағдайда жазылған спектрді салыстыру нәтижесінде мазуттағы ванадий мөлшері төмендегі мәнге тең болады:

$$\tilde{N}_{\dot{O}}^{\dot{A}E\dot{I}} = \frac{22\tilde{a}/m \cdot 5,8}{1,8} = 70,8\tilde{a}/m$$

АЖО – қолданылатын мазут орташа есеппен 70,8 г/т ванадий металын құрады.

Бұл мазут өзінің ванадий мөлшері жағынан төменгі сортты отынға жатады. Бір мезгілде (180 күн) Атырау жылу электр станциясы атмосфераға

$$m_{V_2O_5} = 180 \text{ күн} \cdot V_2O_5 \cdot A$$

$m_{V_2O_5} = 6,2$ т ванадийдің бес тотығын тастайды, мұндағы A – мазуттың күндік нормасы.

Сәрсембеков [3] Бозашы жоғарғы ванадийлі мұнайының 208 тышқанның терілеріне әсері зерттелді. Оның 99 (47,7%) бүйрегіне зақым алды, сөйтіп нефротоксикалық әсер алғанын көрсетті. Таяуда Сәрсембеков пен оның серіктес авторлары [4] сыналған мұнаймен мұнай өнімдерінің нефротоксикалық әсерінің тәуелділігін және сыналған өнімдегі ванадий концентрациясының әсері бойынша тышқандардың орташа өмір сүру ұзақтығын анықтады. Осы маңызды тәжірибе нәтижесінде авторлар жануарлар бүйрегінің осыншама жиі және өзгеше зақымдалуына мұнай құрамындағы өте жоғарғы мөлшердегі ванадий әсер еткен деген тұжырымға келді. Ванадиймен қатты уланудың алғашқы белгілері тазартылмаған мұнаймен жұмыс істейтін қазандықтарды тазалағанда байқалады. 0,5-1 сағат жұмыс істегеннен кейін тұмау, жасаурау, тамақтың құрғауы, кеуденің ауыруы, 6-24 сағаттан кейін құрғақ жөтел, қатты тыныс алу, шаршау, жабырқау басталады. Өкпе-қолқа жолынан қан кететін жағдай кездеседі. Бұл белгілер жұмысты тоқтатқаннан кейін үш күннен соң әлсірейді. Бір апта ішінде несепті күн сайын талдау нәтижесінде оның құрамынан 0,07-0,4 мг/л концентрациялы ванадийді анықтайды [5].

Ванадий тотығының, ванадаттардың және хлоридтердің аэрозолі өткір аллергиялық әсерді жиі туғызады: қолқа демікпесінің ұстамасы, қолқаның түйілуі, мұрыннан қан кету бірге жүретін жедел риниттер. Жедел қабыну ауруларымен қатар, жануарлар мен адамның созылмалы түрде улануы да кездескен. Сондықтан ванадий қосындысынан болатын қоршаған ортаға аса қауіпті ескере отырып, радиоэкологиялық қорғаудың халықаралық комиссиясы (РҚХК) 1977 жылы экологиялық ахуалы төмен ортадағы адам үшін ванадий балансының мынадай мәнін қабылдады (тәулігіне мг.): Н.Шредер мен оның серіктес авторларының мәліметтеріне сәйкес, тағам және сұйықтықпен бірге 2,0 ластанбаған ауамен 0,0002мг түседі. Сумен ванадийдің тек тәулігіне 0,08-0,12 мг-ы түседі [6].

РҚХК 1977 жылы ересек дені сау адамның сұйық дәреті үшін ванадий мөлшері 0,015 мг/тәулік, ал қою дәретпен 0,075 мг/тәуліктен аспау керектігін жариялады. Бұлардың қатынасы 5:1 болу керек [7]. Бұл қатынастан көретініміз ас қорытудан кейін ванадийдің көпшілік бөлігі қою дәретпен шығады.

Отын ретінде тазартылмаған мұнай өнімдерін (бензин, керосин, мазут) пайдалану экологиялық жайсыздық тудыруы мүмкін, өйткені олардың жану процесінде ванадийдің улы тотығы мен ванадийдің басқа зиянды қосындылары атмосфераға жайылады. Біздің пікірімізше, қатты металданған мұнайдың мазуттарынан металды бөлу керек, ал содан соң оларды энергия көзі ретінде пайдаланған дұрыс болар еді. Каспий жағалауы аймағындағы Атырау және Маңғыстау облыстарының аумағындағы су астында үнемі шамамен 160 ескі ұңғылар болады.

Ғалымдар су бетіндегі мұндай мұнай үлдірі итбалықтар үшін өте қауіпті екенін, су бетіне шығарда олардың көздері қарығатынын анықтады. Соның салдарынан олар қорек таба алмайды, бұл олардың жаппай қырылуына әкелері сөзсіз. Сондай-ақ ғылыми тәжірибелер бір литр суда 15мг мұнайдың болуы теңіз жануарларының тыныс алу жолдары үшін ажалмен тең екенін көрсетті.

Ванадийдің геохимиялық тарихы тірі организммен өте байланысты. Ол көп мөлшерде тек мұнай мен битумдарда ғана кездеспейді, сонымен қатар тас көмірде, сланецте т.б кездеседі. [8] жұмыста ванадийдің бұрынғы Кеңестер Одағының топырағында $5 \cdot 10^{-3}$ тен $2,6 \cdot 10^{-2}\%$ дейін аралықта өзгеретіндігін көрсетті. Өзен суында ванадий 0,001 мг/л болып, ал мұхиттар мен теңіздерде ванадий 0,002-0,03мг/л мөлшеріне жетеді.

Бізде қоршаған орта мен адам экологиясына мұнай мен мұнай өнімдерінің улы қоспаларының жағымсыз әсерлері жөніндегі өз нәтижелеріміздің мәліметтер базасы бар. Мұнай-химия, қоршаған ортаны қорғау және табиғат ресурстарын тиімді пайдалану саласындағы Теңізшевройл мен Аджип ККО және басқа компаниялардың қызмет ету нәтижесінде жасақталған Каспий аймағындағы барлық жинақталған экологиялық проблемаларды түбегейлі шешуді ұсынамыз.

Қазіргі заманғы физикалық-химиялық тәсілдерді қолдана отырып, Каспий теңізінің Қазақстандық аймағындағы атмосфера, суда және топырақта улы мұнай қосындыларының бар екендігін анықтау және ретроспектроскопиялық талдаманы жүзеге асыру қажет. Тек осындай жағдайда ғана табиғат қорғау шараларын ұсыну үшін толық ақпарат ала аламыз.

ӘДЕБИЕТ

1 Насиров Р., Шамаров Ш.С. Муликов Р.Р., Куанышева Г.Т., Вельк О.Д. Микроэлементный состав нефтей Прикаспия и его экологическое значение // НТИС (ВНИИОЭНГ). Сер. Геология, геофизика и разработка нефтяных месторождений, 1996. – №9. – С.23.

2 Насиров Р., Солодовников С.П., Нысанов Т. Ванадий в нефтях Казахстана // В сб. “Состав, переработка и транспорт. нефтей Казахстана”. – Гурьев, 1977. – С.100.

3 Сарсебеков Е. К. Комплексная оценка бластомогенности и нефротоксичности

тяжелых нефтей, нефтебитуминозных пород и их производных: Дисс. доктора мед. наук. – СПб, 1992.

4 Алчинбаев М. К., Сарсебеков Е. К., Омарова М. Н. и др. Нефть и уроандрологическая патология. Алматы, 2004 – 182 с.

5 Ядовитые вещества в промышленности. – Ленинград: Химия, 1977. – Том 3. - 478 с.

6 Schroeder H.A., Frost D.V., Balassa J.J. Essential trace metals in man: scelenium // J. Chron. Dis. – 1970. – v. 23. – P. 227-243.

7 Рощин А.В. Ванадий и его соединения. – М.: Медицина, 1968. – 184 с.

8 Виноградов А.П. Геохимия редких и рассеянных элементов в почвах // А.П.Виноградов. -2-е изд. – М.: Изд-во АН СССР, 1962. – 307 с.

REFERENCES

1 Nasirov R., Shamarov Sh.S. Mulikov R.R., Kuanysheva G.T., Vel'k O.D. Mikrojelementnyj sostav neftej Prikaspija i ego jekologicheskoe znachenie // NTIS (VNIIOJeNG), ser.Geologija, geofizika i razrabotka nef tjanyh mestorozhdenij 1996. –и №9 S.23.

2 Nasirov R., Solodovnikov S.P., Nysanov T. Vanadij v nef tjah Kazahstana // V sb. “Sostav, pererabotka i transport. neftej Kazahstana”. – Gur'ev, 1977. – S.100.

3 Sarsebekov E. K. Kompleksnaja ocenka blastomogenosti i nefrotoksichnosti tjazhelyh neftej, neftebituminoznych porod i ih proizvodnyh: Diss. doktora med. nauk. – SPb, 1992.

4 Alchinbaev M. K., Sarsebekov E. K., Omarova M. N. i dr. Neft' i uroandrologicheskaja patologija. – Almaty, 2004 – 182 s.

5 Jadovitye veshhestva v promyshlennosti. – Leningrad, Himija, 1977. – Том 3. – 478 s.

6 Schroeder H.A., Frost D.V., Balassa J.J. Essential trace metals in man: scelenium // J. Chron. Dis. – 1970. – v. 23. – R. 227-243.

7 Roshhin A.V. Vanadij i ego soedinenija. – М.: Medicina, 1968. – 184 s.

8 Vinogradov A.P. Geohimija redkih i rassejannyh jelementov v pochvah// А.П.Виноградов. -2-е изд. – М.: Изд-во АН СССР, 1962. – 307 s.

Резюме

Л. Кайруллина, Р. Насиров

(Атырауский государственный университет им. Х. Досмухамедова)

ЭКОЛОГИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ ВАНАДИЯ В ПРИКАСПИЙСКОМ РЕГИОНЕ

В этой работе рассматривается экологическое значение нефтяного ванадия. Также было изучено содержание ванадия в мазутах с помощью метода электронного парамагнитного резонанса.

Ключевые слова: ванадий, экология, нефть, мазут, резонанс.

Summary

L. Kairullina, R. Nasirov

(Atyrau state university the name of Kh. Dosmukhamedov)

ECOLOGICAL VALUE OF VANADIUM IN AT KASPI REGION

The ecological value of petroleum vanadium is examined in this work. Maintenance of vanadium was also studied in fuel oils by means of method of electronic paramagnetic resonance.

Keywords: vanadium, ecology, oil, fuel oil, resonance.

Поступила 11.06.2013 г.