

Министерство образования и науки Российской Федерации
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г.ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра нефтехимии и техногенной безопасности

**Разработка способа совместной переработки нефтешламов и горючих
сланцев**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студентки 4 курса 431 группы

направления 18.03.01 «Химическая технология»

Института химии

Карташовой Ангелины Павловны

Научный руководитель

доцент, к. х.н.

должность, уч. ст., уч. зв.

подпись, дата

С.Б. Ромаденкина

инициалы, фамилия

Заведующий кафедрой

д.х.н., профессор

должность, уч. ст., уч. зв.

подпись, дата

Р.И. Кузьмина

инициалы, фамилия

Саратов 2019

ВВЕДЕНИЕ

В условиях постепенного истощения природных запасов нефти и заметной тенденции удорожания стоимости нефтепродуктов, актуален поиск альтернативных источников производства углеводородов.

Нетрадиционным источником получения углеводородов могут быть разнообразные отходы нефтедобычи и нефтепереработки, в частности, нефтешламы. Не менее важной стороной утилизации этих отходов является решение экологических проблем.

Целью работы являлась переработка нефтяного шлама и горючего сланца Коцебинского месторождения для получения целевых продуктов.

В работе объектами исследования были нефтешлам Саратовского нефтеперерабатывающего завода и горючий сланец Коцебинского месторождения Саратовской области.

Первая глава представлена литературным обзором и включает в себя общие сведения о нефтешламах и способах их утилизации.

Вторая глава имеет название: «Объекты и методы их исследования» и включает в себя сведения об объектах исследования и методах их анализа.

Третья глава представляет собой экспериментальную часть работы, содержащую результаты опытов и исследований.

Глава 1 Литературный обзор

Нефтяные шламы (нефтешламы) – это сложные коллоидные системы, компоненты которых можно поделить на 3 составные части: органическая, минеральная и вода. Компонентный состав нефтешлама может быть разнообразным в зависимости от характера его образования.

По мере образования углеводородсодержащих отходов, независимо от того контролируемые разливы или же авария, прибегают либо к их переработке, либо к захоронению.

В большинстве случаев выбирают второй вариант из-за отсутствия экологически безопасного и экономически выгодного метода утилизации.

Накапливаются нефтяные поллютанты в основном в специальных хранилищах и простаивают там долгое время. Они представляют собой крупногабаритные бетонированные ёмкости. Но хуже всего, если сброс был прямо на почву, в этом случае нет защиты для литосферы, и воздействие на неё будет губительно.

При долговременном отстаивании нефтешламов в прудах-накопителях происходит фазовое разделение по такому принципу, что с увеличением молекулярной массы и плотности вещества высота уровня, на которой оно будет залегать возрастает, что можно увидеть на рисунке 1. Примерная глубина таких прудов составляет 10 метров.

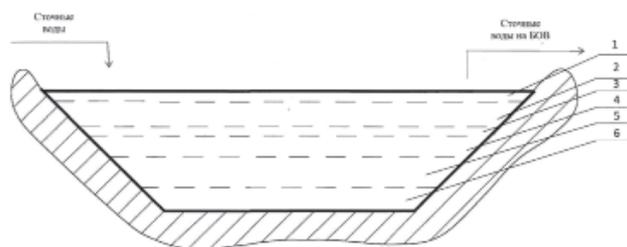


Рисунок 1 - Фазовое разделение пруда-накопителя: 1 – нефть и мазут; 2- водный слой; 3 – свежий шлам; 4 – эмульсионный шлам; суспензионный шлам; 6 – битумный шлам.

Нефтегазовая отрасль вот уже много лет непрерывно производит целевые и побочные продукты переработки. На сегодняшний день её отходы имеют широкую классификацию.

По агрегатному состоянию:

1. Газообразные;
2. Жидкие;
3. Высоковязкие(пастообразные);
4. Твёрдые.

По химическому составу:

1. Органические;
2. Неорганические.

По способности к горению:

1. Горючие;
2. Негорючие.

Как правило, нефтешламы относят к пастообразным по агрегатному состоянию, органическим по своему составу, горючим. По процентному соотношению составных частей нефтешламы всегда были различны. При исследовании нескольких образцов класс опасности варьируется от III класса умеренно опасных до IV класса малоопасных. Токсичность обусловлена составом нефтяного загрязнения и соответственно характером его возникновения.

Нефтешламы имеют в свою очередь следующую классификацию по характеру образования:

1. Придонные, когда происходит утечка углеводородного вещества и его концентрирование на дне рек, морей, океанов при перевозке.

2. Грунтовые образуются при попадании углеводородной смеси на почвенно-растительную поверхность. Делятся на замазученные пески(по составу отличается большим содержанием песка) и замазученный грунт. Наблюдается при добыче энергоресурса, использовании на скважинах углеводородной промывочной жидкости, сбросы при ремонте скважин, очистке эксплуатируемого оборудования, разрыве трубопроводов.

3. Резервуарные возникают при хранении нефти, прямогонного мазута в специально отведённых емкостях.

Главная причина образования данного типа – физико-химическое взаимодействие нефтепродуктов в объеме нефтеприемного устройства с влагой, кислородом воздуха и механическими примесями, а также с материалом стенок резервуара. Одинаковых по свойствам и составу нетешламов в природе не существует так, как каждый образуется в результате взаимодействия с конкретной по своим условиям окружающей средой и в течение определенного промежутка времени. По результатам многих исследований состав нетешламов резервуарного типа содержание углеводородов колеблется от 5 до 90%, воды от 1 до 52%, твёрдых примесей от 1 до 65%, серы от 1 до 6%.

Глава 2 Объекты и методы их исследования

В работе объектами исследования были нетешлам Саратовского нефтеперерабатывающего завода и горючий сланец Коцебинского меторождения Саратовской области.

Нетешлам Саратовского НПЗ является резервуарным и образуется в результате перевозки и хранения нефти и нефтепродуктов в емкостях разных конструкций.

В настоящее время не существует универсального метода определения качественного и количественного состава нетешлама. Однако важно знать его состав, чтобы понимать каким способом утилизировать.

Глава 3 Экспериментальная часть

При разработке способа совместной переработки горючего сланца и нетешлама для получения целевых продуктов были проведены физико-химические исследования объектов методами термогравиметрии и рентгенографии.

3.1 Исследование физико-химических характеристик нетешлама Саратовского НПЗ

Для определения в нетешламе Саратовского НПЗ количественного содержания органической, минеральной части и воды, а также начальной

температуры и скорости разложения, использовали термогравиметрический анализ по ГОСТ 29127-91 «Пластмассы. Термогравиметрический анализ полимеров».

3.2 Исследование состава горючего сланца Коцебинского месторождения

Для определения качественного состава горючего сланца Коцебинского месторождения был проведен рентгенофазовый анализ.

Органическая составляющая сланца представлена керогеном – мультиполимером сложного строения. По результатам рентгенофазового анализа установлено, что в минеральной части помимо карбонатов, оксидов металлов, пирита, воды и кварца, также содержатся глинистые минералы, представленные каолинитом. Каолинит образуется в результате химического выветривания алюмосиликатов, особенно полевых шпатов.

3.3 Способ переработки твердого горючего топлива

Горючий сланец Коцебинского месторождения подвергается пиролизу – распаду под действием температуры без использования катализаторов, что позволяет проводить процесс на установке с простым аппаратным оформлением и с меньшими капитальными затратами.

Сырье загружалось в контейнер реактора, реактор помещался в печь, система продувалась инертным газом гелием в течении 30 минут, чтобы создать безвоздушную среду.

В результате процесса образуется газовый продукт, который проходит через приемное устройство и собирается в газометре. Контроль давления осуществляется с помощью крана и манометра. В случае скачка давления предусмотрена ловушка для предотвращения разлива манометрической жидкости. Приемное устройство помещено в баню с охлаждающей жидкостью, здесь происходит конденсация воды и сланцевой смолы. Контроль температуры осуществляется с помощью датчика температуры.

При исследовании совместной термической переработки твердого натурального топлива с горючим отходом нефтепереработки было приготовлено

три состава для пиролиза, представленные смесью горючего сланца с нефтешламом в различных соотношениях.

Выход продуктов пиролиза горючего сланца (первый состав) сравнивался с выходом продуктов пиролиза приготовленных составов. Использование различных соотношений во втором, третьем и четвертом составах необходимо для изучения взаимодействия низкокалорийного твердого топлива с высококалорийной органической добавкой. Для этого компоненты смешивались и контактировали в течение часа для впитывания нефтешлама в пористое пространство горючего сланца.

При пиролизе горючего сланца большая часть образующихся продуктов приходится на твердый минеральный остаток. Образующийся газ имеет низкую теплотворную способность, равную 17 МДж/м³. Низкая теплота сгорания сланцев обусловлена их высокой зольностью и равновесной влажностью. При пиролизе сырья, в котором матрицей является горючий нефтяной отход, происходит изменение количественного и качественного выхода продуктов. Снижается выход твердого минерального остатка в два раза, то есть уменьшается количество золы, которую проблематично утилизировать в больших количествах.

Образование смолы пиролиза увеличивается в четыре раза, одновременно с этим в ней уменьшается содержание серы на 4,36 мас.%, что при дальнейшем использовании уменьшит затраты на очистку.

Нефтешлам в своем составе содержит 97 мас.% органических соединений, что является выгодным вариантом матрицы для компаундирования с горючим сланцем. В результате пиролиза смеси четвертого состава образуется газ, теплотворная способность которого повысилась до 35 МДж/м³, за счет увеличения в составе газа доли углеводородов. Данный газ находит применение в процессе пиролиза горючего сланца в замкнутом цикле, когда горючий газ идет на рециркуляцию для подогрева аппаратов и, тем самым, снижаются энергозатраты на проведение процесса.

ВЫВОДЫ

1. Определены оптимальные условия совместной термической переработки нефтешлама и горючего сланца с целью получения целевых продуктов, в результате чего установлено, что наиболее рациональное соотношение нефтешлама и сланца 3:1. Это позволяет увеличить долю углеводородов в газе пиролиза с 21,3 до 58,9 мас.%. Теплотворная способность получаемого газа возрастает с 17 до 34 МДж/м³.

2. Определены физико-химические параметры смолы пиролиза, плотность которой уменьшается с 1,2001 до 0,9013 г/см³, что говорит о снижении количества ароматических углеводородов в составе. Содержание серы в смоле уменьшается с 6,03 до 1,67 мас.%, что обеспечивает снижение агрессивного воздействия на аппаратуру.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пат. 2502783 Российская Федерация. Способ термохимической переработки нефтяных шламов или кислых гудронов в смесях с твердым природным топливом для получения жидких продуктов и твердых остатков / А. М. Сыроежко, В. А. Ицкович, А. М. Герасимов, А. В. Мережкин, О. Н. Круковский, О. М. Флисюк, А. В. Гарабаджиу. Заявка №2012143322/04 от 10.10.2012; опубл. 27.12.2013, Бюл №36.
2. Хайдаров, Ф. Р. Нефтешламы. Методы переработки и утилизации / Ф. Р. Хайдаров, Р. Н. Хисаев, В. В. Шайдаков, Л. Е. Каштанова. - Уфа: Монография, 2003. - 74 с.
3. Гронь, В. А. Проблема образования, переработки и утилизации нефтешламов / Гронь, В. А. // Журнал Успехи современного естествознания. – 2013. - №9. - С.158.
4. Минигазимов, Н. С., Расветалов В.А., Зайнуллин Х.Н. Утилизация и обезвреживание нефтесодержащих отходов / Минигазимов Н. С., Расветалов В. А., Зайнуллин Х. Н. - Уфа: Экология, 1999. – 299 с.
5. Шпербер Е. Р. Некоторые виды отходов нефтеперерабатывающих заводов и их классификация / Шпербер Е. Р. // Журнал Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2011. - №2. – С.27 - 33.
6. Нагорнов, С. А. Исследование состава нефтяных шламов / Нагорнов С. А., Романцова С. В., Черкасова Л. А. // Журнал Вестник Тамбовского университета. - 2001. - №1 - С.26 - 28.
7. Магид А.Б. Технологии переработки нефтешламов с получением товарных продуктов / Магид А.Б. // Журнал Мир нефтепродуктов. - 2003. - №4. - С. 24 - 26.
8. Ягудин Н. Г., Вариант комплексного решения «шламовых» проблем на предприятиях нефтепереработки и нефтехимии / Ягудин Н. Г., Люшин М. М. // Журнал Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2005. - №3 - С. 77 - 82.

9. Жирнов, Б., Технология переработки эмульсионного нефтешлама / Жирнов Б., Куцуев К. – Салават: LLAP, 2012. – 152 с.
10. Смыков, В. В. О проблеме утилизации нефтесодержащих отходов / Смыков В. В., Смыков Ю. В., Ториков А. И. // Журнал Нефтяное хозяйство. - 2005. - № 3. – С. 30-33.
11. Войсман, Я. И. Исследования физико-химических свойств и термической деструкции отходов нефтеперерабатывающих предприятий / Я. И. Войсман, И. С. Глушанкова, Л. В. Рудакова, М. С. Дьяков // Журнал Научные исследования и инновации. - 2010. - № 3. - С. 21-27.
12. Цгоев Т. Ф., Иликоев Г. В. Методы утилизации нефтесодержащих отходов // Журнал Труды молодых ученых. – 2011. - № 3-4. – С.59 – 67.
13. Соловьянов, А. А. Переработка нефтешламов с использованием химических и биологических методов / Соловьянов А. А. // Журнал Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2012. - № 5. – С. 30-39.
14. Ходяшев М. Б. Разработка энергосберегающей технологии утилизации нефтесодержащих отходов / Ходяшев М. Б. // Журнал Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. - 2010. – № 6. – С. 31 – 34.
15. Пат. 132739 Российская Федерация. Установка по переработке и утилизации донных нефтешламов, нефтяных песков, горючих сланцев и другого подобного им сырья / К. З. Бочавер. Заявка № 2012102175/03 от 24.01.2012, опубл. 27.09.2013, Бюл № 27.
16. Пат. 2537298 Российская Федерация. Установка для переработки нефтешламов / В. Н. Зайченко. Заявка № 2013147319/04 от 22.10.2013, опубл. 27.12.2014, Бюл. № 36.
17. Пат. 2182923 Российская Федерация. Способ получения продуктов из жидких нефтяных остатков / А. Г. Мудунов, К. З. Бочавер, Е. Г. Горлов, В. И. Штейн. Заявка № 2000132365/04 от 25.12.2000, опубл. 27.05.2002, Бюл. № 15.