

### ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫЙ МЕТОД УТИЛИЗАЦИИ НЕФТЕОТХОДОВ

Д.Д. Фетисов

(Тюменский государственный нефтегазовый университет)

*Нефтеотходы, пиролиз, горючий газ, процесс Фишера-Тропша*

*Petroleum sludges, pyrolysis, fuel gas, Fisher-Tropsch process*

UDC 504.064.4; 658.567; 628.31; 628.38

**The ecologically safe method of petroleum sludges utilization.** Fetisov D.D.

*A method is offered for theoretical calculation of the hydrocarbon containing stock pyrolysis products yield, for example, industry wastes in the form of oil-slimes, with the purpose to obtain liquid hydrocarbons suitable for use as motor fuel produced by high temperature pyrolysis and Fisher-Tropsch process. The expediency of this method development is dictated by the important role of pyrolysis processes in utilization of hydrocarbon containing wastes, energy intensity of pyrolysis which requires optimization to reduce expenses. Fig.1, table 3, ref. 5.*

**П**роблема обеспечения экологической безопасности при обращении с твердыми отходами добычи и нефтегазопереработки является актуальной во всем мире, особенно остро проявляется в России (почти в каждом нефтегазодобывающем регионе). Потери полезных нефтепродуктов, содержащиеся в отходах, по экспертным оценкам составляют  $\approx 3\%$  от годовой добычи углеводородного сырья. При годовой добыче нефти в РФ (355 млн т) ежегодный объем образования нефтеотходов в России может достигать 10 млн т.

Важность проблемы определяется не только значительным количеством, но и негативным воздействием нефтеотходов почти на все компоненты природной среды, в результате происходит существенное изменение природного состояния геоэкологической среды, снижение естественной защищенности подземных вод, активизация геохимических и геомеханических процессов, смена естественного микробиоценоза.

Угрожающий рост накапливаемых ежегодно опасных нефтеотходов при отсутствии необходимых масштабов их обезвреживания приводит к изъятию земельных ресурсов на длительные сроки. В то же время нефтеотходы относятся к вторичным материальным ресурсам по химическому составу и полезным свойствам, могут быть использованы в народном хозяйстве вместо первичного сырья.

Результаты анализа сложившейся практики обращения с нефтеотходами позволяют констатировать: в стране не существует комплексного решения проблемы обезвреживания отходов от добычи, переработки нефти, газа и газового конденсата[1].

Об актуальности проблемы свидетельствуют и масштабы загрязнения земель в результате работы с углеводородным сырьем. В России нуждаются в рекультивации 1,2 млн га земель, пострадавших от различных типов загрязнений, включая углеводородные. В государственном докладе о состоянии окружающей среды 2008 г. отмечается [2], что предприятия не заинтересованы в предоставлении природоохранным органам полной информации о загрязнении земель нефтью и нефтепродуктами, опасаясь штрафных санкций.

Нет необходимости доказывать, что весьма опасными для водоемов загрязнителями являются нефтепродукты. Нефтепродукты относятся к числу трудноокисляемых микроорганизмами веществ, поэтому самоочищение водоемов происходит длительное время. Кроме этого, водоёмы Сибири из-за низких тем-

## Проблемы экологии нефтегазовых регионов

ператур, нахождения в зоне вечной мерзлоты имеют слабонасыщенную микрофлору и микрофауну, поэтому в реках на расстоянии до 1000 км от места попадания загрязнителя можно обнаружить следы углеводородов нефти. По заключению экологов реки Тобол и Ишим находятся в стадии деградации, Обь и Иртыш характеризуются полной потерей экосистемы. Река Тура, снабжающая областную центр питьевой водой более чем на 60%, содержит нефтепродукты в 9-19 раз превышающие ПДК. Системы жизнеобеспечения Земли могут выдерживать значительное давление и грубое вмешательство, однако, всему есть предел.

Для решения существующих проблем, достижения положительных результатов в деле охраны окружающей среды от загрязнения отходами нефтедобычи и переработки углеводородного сырья необходимы:

- разработка и реализация программы по обращению с нефтесодержащими отходами;
- создание правовой и нормативно - методической базы;
- разработка и внедрение новых малоотходных технологий и технологий по переработке отходов;
- создание региональных центров по переработке и захоронению опасных отходов.

Сейчас все очевиднее взаимосвязь производственных и экологических процессов. Происходит слияние объектов хозяйственной деятельности человека, среды его обитания и окружающей природной среды в единые системы, развивающиеся по своеобразным, еще недостаточно изученным законам. Поэтому закономерная смена отношения к охране окружающей среды со стороны общества и государства своевременна и актуальна [3].

Разработка физико-химических основ безотходной энергосберегающей технологии утилизации нефтесодержащих отходов путем исследования режимов пиролизной переработки горючих материалов с последующей утилизацией получаемых энергоносителей в виде высококалорийных углеводородов нефтяного ряда, выявление условий реализации особозэффективных режимов процесса, при которых происходит экономичное преобразование содержащихся в отходах низкосортных горючих веществ в газообразные и жидкие высококалорийные энергоносители, является целью проводимых в университете исследований [4].

Представлена принципиальная схема установки для утилизации нефтешламов (рисунок).

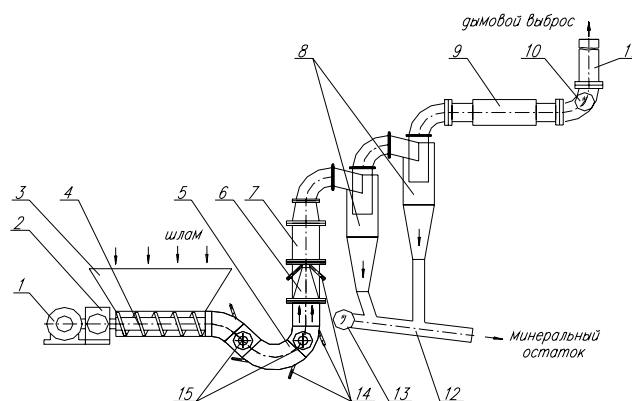


Рисунок. Принципиальная схема установки для утилизации нефтешламов:

1 – электродвигатель; 2 – редуктор; 3 – бункер загрузочный;  
4 – конвейер винтовой; 5 камера пиролизная; 6 – инжектор; 7 – камера дожигания;

## Проблемы экологии нефтегазовых регионов

8 – циклоны; 9 – нейтрализатор; 10 – дымосос; 11 – труба дымовая;  
12 – канал разгрузочный; 13 – вентилятор разгрузки; 14 – форсунки воздухоподающие;  
15 – электроды

Подробное описание работы установки дано в [4].

Параметры технологического режима переработки отходов представлены в табл. 1.

Таблица 1

### Параметры технологического режима переработки отходов

Производительность: 2000 м <sup>3</sup> /год
Часовая: 1,0 м <sup>3</sup> /ч
Состав отходов, %: нефть, вода, минерал. вещества 12-15, 5-11, 74-83
Численность обслуживающего персонала: 2 человек/смена
Установленная мощность: 90 кВт
Напряжение электропитания: 220 В
Температура пиролиза: 1400-1730 °С
Масса установки: 7 т
Габаритные размеры (м) 8X2,4X2,5
Объем реактора: 0,043 м <sup>3</sup>

Технические данные и характеристики установки (виды отходов: замазученный грунт, нефтешлам, нефтешлам прошлых лет). Производительность установки зависит от содержания углеводородов в нефтешламах и нефтезагрязненных землях, например, при 10 % (вес) твердой фазы производительность установки будет 0,1, а при 90 – 1,2 м<sup>3</sup>/ч.

Образующаяся в процессе утилизации смесь горючего газа приведена в табл. 2.

Таблица 2

### Образующаяся в процессе утилизации смесь горючего газа

Название газа	Химическая формула газа	Процентное содержание, % об
Монооксид углерода	CO	44,21
Углекислый газ	CO <sub>2</sub>	6,80
Водород	H <sub>2</sub>	41,24
Метан	CH <sub>4</sub>	4,39
Этан	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,12
Пропан	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0,08
Кислород	O <sub>2</sub>	0,63
Азот	N <sub>2</sub>	3,53
Аргон, Сероводород	Ar, H <sub>2</sub> S	0,00

Усредненный состав смеси газа, полученных пиролизным методом из модели углеродсодержащих отходов. Наблюдались следы: изобутана (изо-С<sub>4</sub>Н<sub>10</sub>), Н-бутана (Н - С<sub>4</sub>Н<sub>10</sub>), изо-пентана (Н - С<sub>5</sub>Н<sub>12</sub>), Н-пентана (Н - С<sub>5</sub>Н<sub>12</sub>), изогексана (изо - С<sub>6</sub>Н<sub>14</sub>), Н-гексана (Н - С<sub>6</sub>Н<sub>14</sub>).

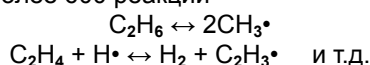
Проведен сравнительный анализ выхода продуктов пиролиза, получаемых в этих процессах теоретического расчета методом вычислительной химии и процесса Фишера-Тропша с сопоставлением экспериментальных данных высокотемпературного пиролиза целлюлозы, как основной составляющей углеводородного сырья.

Исходные данные для математической модели взяты из модели ТЕРАСУГ, для углеводородов. При этом используется свойство математических моделей пиролиза, основанных на свободнорадикальном механизме реакций, более

## Проблемы экологии нефтегазовых регионов

простые модели целиком входят в более сложные [5].

ТЕРАСУГ включает более 600 реакций



Для каждой реакции известны аррениусовские параметры. Моделировались реакции, идущие в обычном химическом реакторе в приблизительно изотермических условиях. С применением численной математической модели свободнорадикальных реакций в газовой фазе получены следующие суммарные тепловые эффекты реакций: высокотемпературный пиролиз для целлюлозы – 109 кДж/моль, по процессу Фишера-Тропша – 126 кДж/моль, для антрацита – 79 кДж/моль, для природного газа – 69 кДж/моль, то есть энергетически более выгодно получение синтетического жидкого топлива процессом Фишера-Тропша из природного газа.

Степень корреляции вычисленного выхода продуктов реакции с реальным выходом составила 40 % (табл.3). Столь низкая степень корреляции вызвана недостаточной степенью приближения к реальным условиям. Не учитывалось наличие в реальном реакторе градиента полей температуры и плотности, различная степень дисперсности исходного сырья.

Таблица 3

### Результаты работы истинной модели пиролиза и экспериментальные данные по сырью: целлюлоза при температуре пиролиза 1000 К

Показатель	H <sub>2</sub> / CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> / C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> / C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> / C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> / C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	Пиро- кон- ден- сат	Смо- ла пиро- лиза
Модель, вых. %	2,5/-	0/19,5	2,1/0	16,9/0	6,8/9,1	21	10,3
Экспери- мент, вых. %	1,4/9	0,3/23,6	3,2/0,1	13,7/0,4	6,4/5,8	27	9,1

Таким образом, путь к повышению степени достоверности результатов – в усложнении модели, чтобы она учитывала большее количество реальных факторов.

Результаты работы могут быть использованы в областях и районах экологических бедствий, поскольку предлагается ликвидация любых органических отходов, например, нефтешламов и разлившейся нефти переводом их в углеводороды нефтяного ряда.

Перспективность новой технологии определяется возможностью решать экологические проблемы, связанные с накоплением и хранением отходов, содержащих горючие материалы, и экологически безопасное производство энергоносителей.

### Список литературы

1. Ручкина О.И. Разработка ресурсосберегающих технологий безопасной утилизации твердых отходов нефтедобычи. Докторская диссертация на соискание учёной степени доктора технических наук. - Пермь, 2004. - 317 с.
2. О санитарно-эпидемиологической обстановке в Тюменской области в 2007 году: Государственный доклад. – Тюмень: Управление Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека по Тюменской области, 2008. - 169 с.
3. Ларин В., Мнацаканян Р., Честин И., Шварц Е. «Охрана природы России: от Горбачева до Путина». – М.: КМК, 2003. - 416 с.
4. Фетисов Д.Д. Пиролизная утилизация нефтешламов/Д.Д.Фетисов, В.Д.Шантарин//5-й Международный конгресс по управлению отходами. ВЭИСТЭК-2007. - М.: ЗАО «Фирма СИБИКО Интернэшл», 31 мая- 3 июня 2007. - С.155.
5. Мухина Т.Н., Барбанов Н.Л.. Пиролиз углеводородного сырья. - М.: Химия, 1987. - 240 с.

### *Сведения об авторе*

**Фетисов Д.Д.**, аспирант, кафедра «Промышленная экология», Тюменский государственный нефтегазовый университет, ведущий инженер, ООО «Газпромпереработка», тел.: 8-3462-75-22-28

**Fetisov D.D.**, postgraduate student, Department "Industrial Ecology", Tyumen State Oil and Gas University, leading engineer of CJSC "Gasprom Pererabotka", phone: 8-3462-75-22-28