

УДК 665.642.2

НЕФТЕШЛАМЫ — РЕСУРСНОЕ СЫРЬЕ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА СВЕТЛЫХ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ И ДОРОЖНЫХ БИТУМОВ

А.К. КУРОЧКИН — к.т.н., директор проектов ООО «НПЦ» ТЕРМАКАТ», Россия, г. Уфа

Т.ТАММ — председатель правления «Kivioli Keemiastootuse OU», Эстония, г. Кивийоли

Рассмотрены и научно обоснованы возможные пути обеспечения установок глубокой переработки сланцевой смолы альтернативным нефтяным сырьем – углеводородным концентратом, выделенным из нефтешламов различного происхождения, при этом нефтешламы могут стать дополнительным сырьевым ресурсом для сланцеперерабатывающих предприятий.

Актуальность глубокой переработки нефтесодержащих отходов подтверждена экономически целесообразными и экологически эффективными технологиями, позволяющими вернуть в хозяйственный оборот утерянные высокоценные углеводороды и квалифицированно их перерабатывать в нефтепродукты высокой добавленной стоимости. Разработаны рекомендации по промышленной приемке нефтесодержащих отходов, экспериментально отработаны методы выделения углеводородного концентрата из различных нефтешламов. Созданная технология безостаточной переработки углеводородных концентратов, выделенных из нефтешламов, позволяет производить светлые моторные топлива, маловязкие судовые топлива и высококачественные дорожные битумы.

■ Актуальность утилизации и переработки нефтешламов

Проблема переработки жидких нефтесодержащих отходов (сборных нефтяных шламов, отработанных индустриальных, смазочных и моторных масел и СОЖ, льяльных и подсланевых вод судов и т.п.) остро стоит во всем мире. Такие отходы слабо подвержены естественному метаболизму (окисление, фотохимические реакции, биоразложение) и значительно загрязняют окружающую среду. Вывоз их на полигоны промышленных отходов запрещен и предприятия вынуждены нести расходы на их хранение. Сжигание является самой распространенной формой уничтожения отработанных нефтепродуктов. Однако, сжигание приводит к вторичному загрязнению атмосферы и почв, т.к. со-

провождается выбросом диоксидов серы и азота, сажи, и других канцерогенов. В связи с этим во многих странах сжигание разрешено только при условии предварительной очистки нефтесодержащих отходов от экологически вредных примесей.

С другой стороны, вышеназванные отходы являются ценнейшим углеводородным сырьем для переработки в светлые топлива, при условии предварительного отделения углеводородной фазы от воды и механических примесей. В результате неликвидные нефтесодержащие отходы из объекта штрафных санкций могут стать источником стабильных доходов для перерабатывающего предприятия. Привлекательным решением является вовлечение в переработку углеводородного концентрата, выделенного из нефтесодержащих отходов, с получением светлых моторных топлив и остаточных дорожных битумов.

Преимущество предлагаемых технических решений состоит в использовании патентно-чистой наукоемкой технологии, обеспечивающей экономическую стабильность, гибкость по видам сырья и ассортименту производимых продуктов, экологическую безопасность, возможность использования имеющихся установок и инженерной инфраструктуры сланцеперерабатывающих предприятий.

■ Квалификационные задачи поиска технологий

для разделения нефтешламов

Поиск эффективных технологий и экологически приемлемых методов очистки нефтешламов от механических примесей, воды и солей и подготовки выделенного углеводородного концентрата

к последующей квалифицированной переработке – основная задача разработчиков. Не менее важными задачами являются решение проблем очистки и утилизации или поиска квалифицированного использования механических примесей и воды.

Технологических методов выделения углеводородов из нефтешламов и очистки от воды и механических примесей достаточно много. Здесь, как говорится, все средства хороши: и промывание, и испарение, и центрифугирование, и хемосорбция и многие другие. В каждом конкретном случае необходимо находить аппаратно-технологические решения, дающие наиболее приемлемое решение по степени очистки и углеводородной фазы, и воды, и мехпримесей. Следует отметить, что на этом технологическом переделе не следует ожидать какого либо экономического эффекта: все методы затратны и для предприятий несут дополнительную финансовую нагрузку. И положительного финансового результата можно ожидать лишь от квалифицированного использования выделенной углеводородной фазы. Когда выделенный нефтесодержащий концентрат (с малой добавленной стоимостью) включают в состав товарного мазута, то можно смело предположить, что в этом случае на предприятии очисткой нефтешламовой воды и мехпримесей не занимаются. Иногда можно слышать примеры возвращения углеводородной фазы в перерабатываемое нефтяное сырье. Мы сторонники именно таких методов, причем с применением технологий, позволяющих получать нефтепродукты с высокой до-

бавленной стоимостью. Только такие технологии могут покрыть технологические издержки на очистку сопутствующей воды и утилизацию мехпримесей, всегда присутствующих в нефтешламах.

Большой разброс в составе и свойствах потенциального нефтешламового сырья и склонность его либо к образованию устойчивых эмульсий, либо к разделению фаз, требуют тщательного исследования и определяют необходимость разработки универсальной технологии с использованием нетрадиционных технических решений.

В каждом конкретном случае решаются задачи:

- разработка рекомендаций по экспресс-анализу на приемке нефтешлама, технологическая предквалификация по предочистке, сливу, сортировке и хранению нефтешламов;
- изучение термо- и хемоседиментационной стабильности нефтешламовых водно-углеводородно-мехпримесных

гетерогенных систем к разделению на составляющие фазы;

- разработка методов выделения углеводородного концентрата из нефтешламов, включающих все возможные варианты их составов для данного предприятия;
- изучение физико-химических свойств углеводородного концентрата;
- разработка и выбор эффективной технологии подготовки углеводородного смешанного сырья для квалифицированной переработки;
- выделение водно-солевых дисперсий из нефтешламов, выделение механических примесей и коксообразующих компонентов;
- разработка технологий очистки воды и методов ее технологического использования либо возврата в природные ресурсы;
- разработка технологий квалифицированного использования выделенных мехпримесей.

На примере различных видов индивидуальных нефтешламов, смешанного образца нефтешламов и образца отработанных масел разработаны методы разделения нефтешламов на фазовые составляющие с выделением углеводородного концентрата, удалением воды и механических примесей.

Предложена универсальная, промышленно реализуемая технология, включающая несколько стадий и позволяющая осуществить совместную подготовку значительно различающихся по свойствам партий нефтешламов за счет их усреднения и постадийного вовлечения нефтесодержащих отходов разного состава в единый процесс подготовки нефтесодержащего сырья к глубокой термической переработке (рис 1).

■ Характеристика и физико-химические свойства нефтешламов

Физико-химические свойства исследуемых образцов нефтешламов приведены в таблице 1.

Физико-химические свойства углеводородных концентратов, выделенных из обводненных нефтешламов

Из нефтешламов по лабораторному процессингу были выделены и исследованы углеводородные концентраты, которые представляют собой вязкие густые жидкости черно-коричневого цвета, с зеркальной поверхностью и специфич-

■ Таблица 1. Физико-химические свойства образцов нефтешламов

Наименование показателя	Значение показателя для образцов			
	№1	№2	№3	№4
Плотность при 20°С, г/см ³	0,968	0,952	0,991	0,950
Содержание диспергированной воды, % масс.	37,3	5,2	65,0	29,4
Содержание координационно-связанной воды, % масс.	1,7	0,8	2,3	0,8
Содержание механических примесей, % масс	3,0	5,0	5,0	6,0

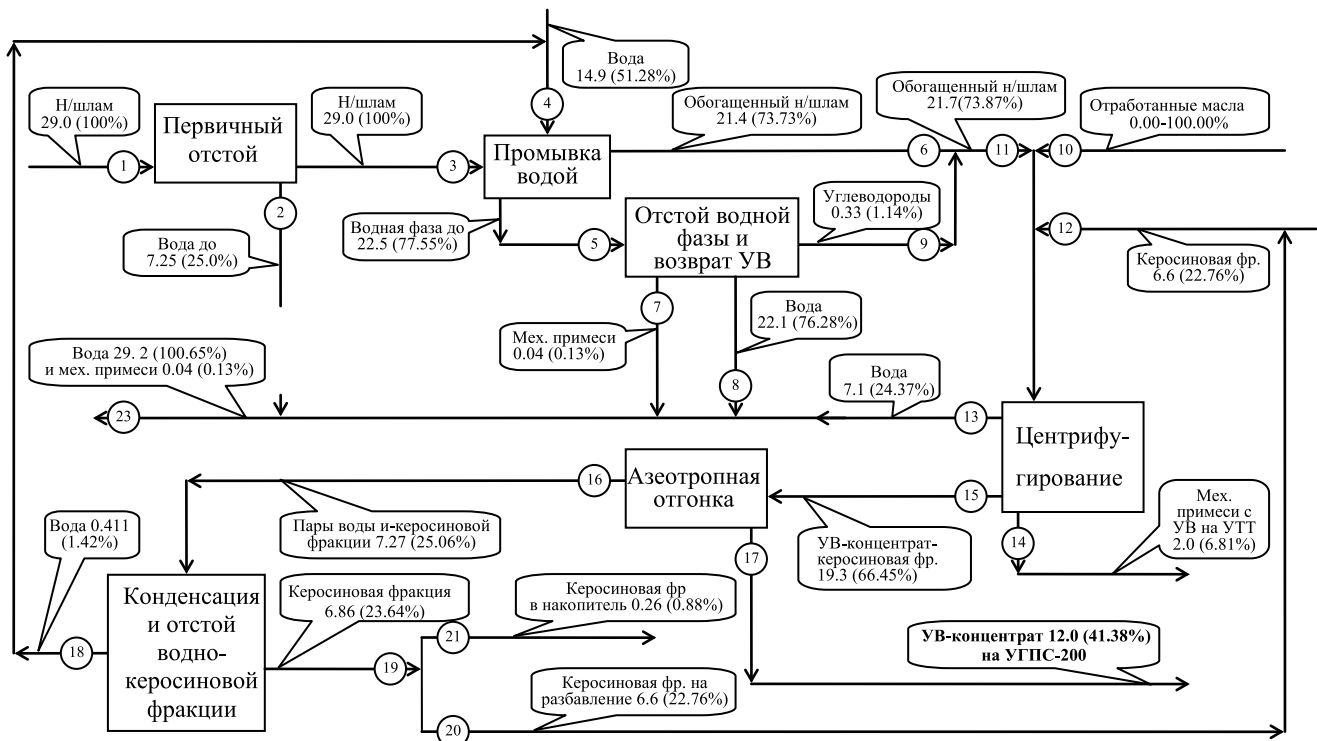


Рис. 1. Схема материальных потоков по стадиям выделения углеводородного концентрата из нефтешламов

ческим альдегидным запахом. Физико-химические характеристики образцов приведены в таблице 2.

Все изученные образцы углеводородных концентратов имеют высокую плот-

ность, что свидетельствует о большой доле в них ароматических и высококипящих компонентов. Содержание бензиновой фракции мало: до 180°C выкипает менее 1% массы образцов № 1–3 и око-

ло 2% образца №4 и смесового образца. Содержание дизельной фракции до 360°C около 26% в образцах № 3 и № 4, 20% – в № 2 и 15% – в № 1, содержание газойлевой фракции 360–450°C в образ-

■ Таблица 2. Физико-химические свойства углеводородных концентратов

Наименование показателя	Значение показателя				
	образец №1	образец №2	образец №3	образец №4	смесовой образец
Плотность при 20°C, г/см ³	0,946	0,950	0,946	0,932	0,949
Содержание воды по Дину-Старку, %масс.	следы	следы	следы	следы	следы
Содержание механических примесей, %масс.	отс.	отс.	следы	следы	отс.
Температура вспышки в открытом тигле, °C	140	148	157	134	137
Температура застывания, °C	-13	-15	-18	-24	-17
Вязкость кинематическая при 100°C, сСт	13,9	15,9	14,4	11,4	14,9
Вязкость кинематическая при 80°C, сСт	25,4	29,6	26,5	20,1	27,5
Коксуемость, %масс.	15,3	16,4	13,9	16,2	не опред.
Фракционный состав: Н.К., °C выкипает % масс. при Т, °C		81	138	71	109
3	224	236	230	200	236
5	247	255	234	215	278
10	327	288	265	248	318
15	370	325	300	285	352
20	418	362	332	326	385
25	457	386	357	355	408
30	472	410	398	382	425
35	-	444	411	407	440
40	-	449	419	433	458
45	-	-	427	444	-
50	-	-	442	-	-

■ Таблица 3. Физико-химические свойства и фракционный состав отработанных масел

Наименование показателя	Образец сырья
Плотность при 20°C, г/см ³	0,891
Содержание воды по Дину-Старку, %масс.	следы
Содержание координационно-связанной воды, %масс.	0,5
Содержание механических примесей, %масс.	0,5
Температура вспышки в открытом тигле, °C	182
Температура застывания, °C	-51
Коксуемость в инертной атмосфере, %масс.	11,7
Фракционный состав: Н.К., °C выкипает % масс. при Т, °C	164
5	365
10	385
15	393
20	399
25	403
30	410
35	424
40	434
45	440
50	449

цах в среднем около 20%. Полученные данные говорят о невысоком потенциальном ресурсе ректификационного извлечения светлых фракций из исследованных углеводородных концентратов и, следовательно, позволяют сделать предположение о низкой рентабельности первичной переработки углеводородных концентратов.

Высокое содержание тяжелых высококипящих фракций, с одной стороны, ухудшает физико-химические характеристики изученных углеводородных концентратов и делает их непригодными для компаундирования в товарные мазуты, с другой – дает потенциальный источник сырья для вторичной глубокой переработки с целью получения дополнительного количества бензиновых и дизельных дистиллятов.

Смесовой образец углеводородного концентрата по совокупности свойств, нормируемых ГОСТ 9905-76, соответствует нефтям для нефтеперерабатывающих предприятий с маркировкой 2.3.2:

содержание серы	(1,0%)	класс 2	«сернистая нефть»
плотность	0,949 г/см ³	тип 3	«тяжелая нефть»
концентрация хлористых солей	155 мг/л		
и массовая доля воды	следы	группа 2	

Характеристика и физико-химические свойства отработанных масел

В качестве образца нефтешлама по классификации отработанных масел было исследовано сборное отработанное масло, отобранное с автопредприятия. В таблице 3. приведены физико-химические свойства образца и данные по его атмосферно-вакуумной разгонке.

Изученный образец содержит по 0,5% масс. воды и механических примесей, имеет плотность 0,891г/см³ при 20°C и застывает при минус 51°C.

Образец отработанных масел практически не содержит бензиновой фракции, содержание дизельной фракции составляет 5%, газойлевой – 45%. Отработанные масла не представляют интереса в качестве сырья для первичной переработки, а регенерационные технологии для подобных масел весьма энергоемки и малорентабельны. Отработанные масла могут служить ресурсным сырьем для вторичных термодеструктивных процессов с целью получения высоколиквидных бензино-дизельных дистиллятных фракций.

■ Физико-химические свойства узких прямогонных фракций углеводородного концентрата нефтешламов

Изучение узких фракций сырьевого углеводородного концентрата проводилось с целью оценки возможного ассортимента и качества товарной продукции при первичной переработке сырьевого углеводородного концентрата. Прямогонные 10 40 градусные узкие фракции получали атмосферно-вакуумной перегонкой и изучали их физико-химические свойства: выход, плотность, температура застывания, кинематическая вязкость, йодное число и содержание общей серы. Выявленная зависимость физико-химических свойств узких фракций от температуры кипения представлена на рисунках 2-6. Узкие фракции были сгруппированы по температурам выкипания в бензиновые: Н.К.-140(150, 165, 180)°C, дизельные: 140(150, 165, 180)°C–320(340, 360)°C и газойлевые: 320(340, 360)- 380(400, 450)°C. Определение физико-химических характеристик таких фракций позволило оценить качество потенциальных товарных прямогонных продуктов. Стрелками на графиках показаны интервалы фракций, рекомендуемых к использованию в качестве прямогонных продуктов (товарных или на технологические цели) и в процессе термоллиза.

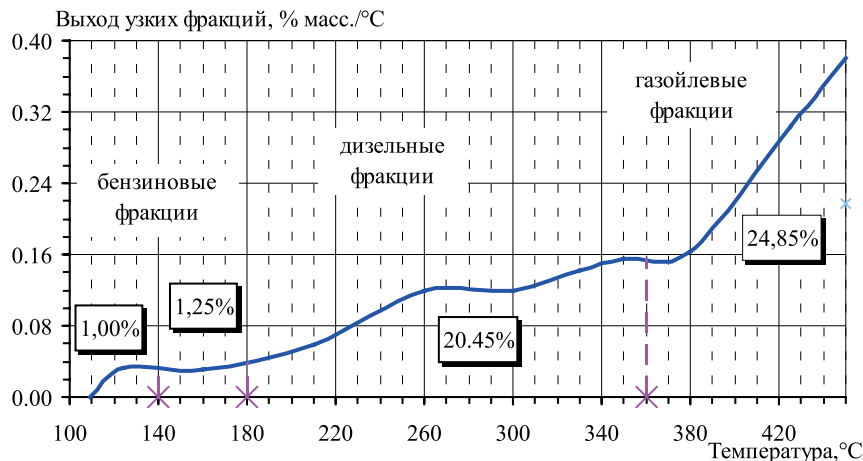


Рис. 2. Выход узких прямогонных фракций сырьевого углеводородного концентрата нефтешламов

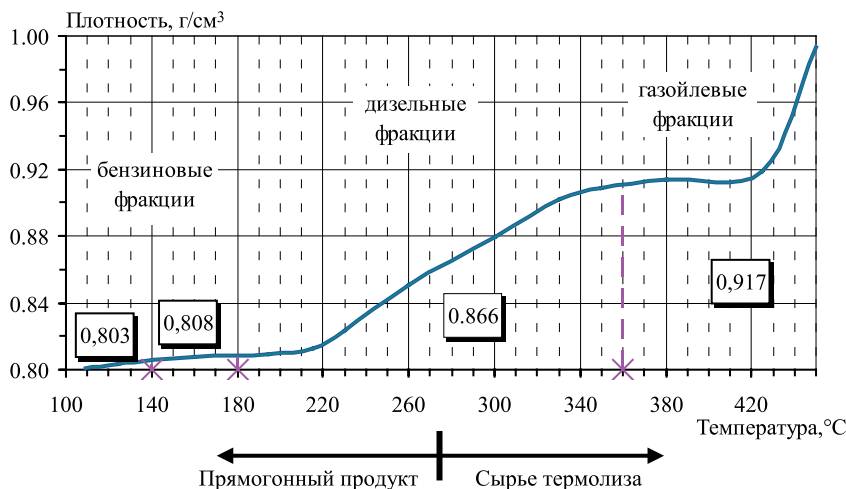


Рис. 3. Плотность узких прямогонных фракций сырьевого углеводородного концентрата нефтешламов

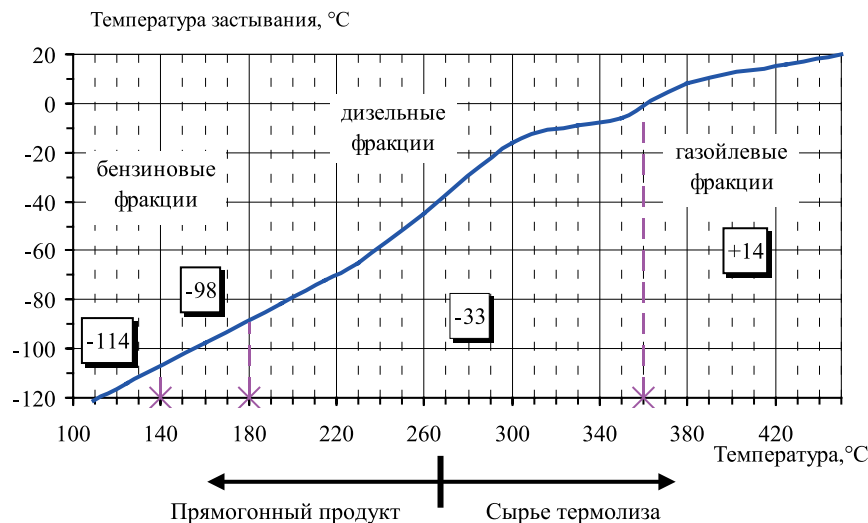


Рис. 4. Температура застывания узких прямогонных фракций сырьевого углеводородного концентрата нефтешламов

График выходов узких прямогонных фракций сырья (рис. 2) имеет вид восходящей кривой с несколькими локальными максимумами и резко возрастающим наклоном при температурах выше 370°C. Выходы одноградусных прямогонных бензиновых фракций составляют в среднем фракций – 0,03% масс./°С, для дизельных фракций – 0,07-0,16% масс./°С. Потенциал получения светлых прямогонных фракций весьма невелик. Суммарный выход бензиновой фракции до 140°C составляет 1,0%, до 180°C – 2,3%, дизельной фракции 160-360°C – 20,5% масс. Максимальный отбор фракций до 360°C составляет 22,70% масс.

Плотность узких прямогонных фракций растет с увеличением температуры их выкипания, оставаясь в пределах допустимых значений как для бензиновых, так и для дизельных фракций (рис. 3). Плотность узких бензиновых и легких керосиновых (до 210°C) фракций изменяется незначительно (0,803-0,810 г/см³). Чрезвычайно высокая плотность бензиновых фракций свидетельствует о значительной доле ароматических и кислородсодержащих соединений, что характерно, например, для легких фракций сланцевых смол или кубовых остатков нефтехимических процессов.

Плотность фракций выкипающих при 210-340°C также высока и значительно увеличивается с ростом температуры (0,810-0,910 г/см³). Плотность газойлевых фракций 0,917 г/см³ остается практически постоянной до 420°C и резко увеличивается при дальнейшем росте температуры, что свидетельствует об увеличении доли высококонденсированных ароматических компонентов с числом ароматических ядер 3-4 и более. Фракции, выкипающие выше 300°C с плотностью, не удовлетворяющей нормативным требованиям на дизельные топлива, могут быть отнесены к сырьевому ресурсу процесса термолиза.

Температура застывания дистиллятов (рис.4) растет с ростом температур выкипания фракций. Температуры застывания бензиновых фракций лежат в области -114÷-98°C, дизельных – составляют в среднем -33°C. Температуры застывания газойлевых фракций положительны. Фракции с температурой застывания выше минус 10 20°C желательнее отнести к сырьевому ресурсу процесса термолиза. Не следует включать их в прямогонные товарные дистилляты, т.к. это ухуд-

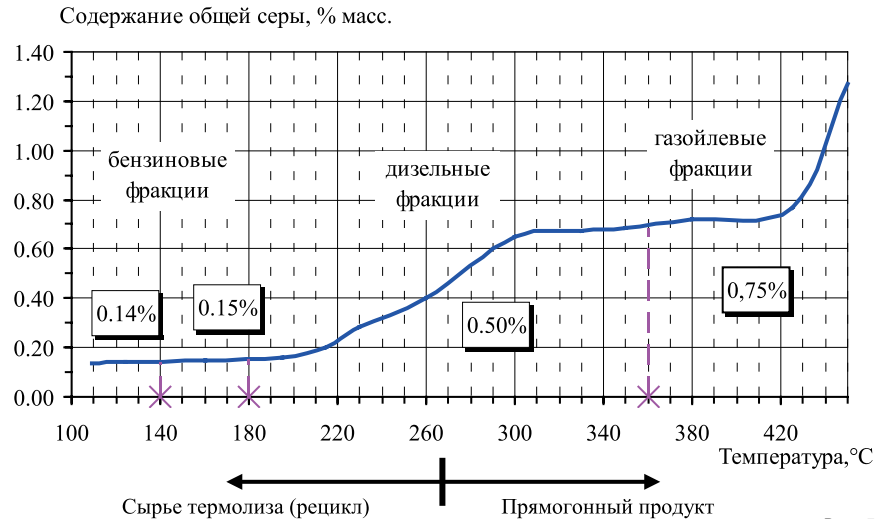


Рис. 5.
Содержание общей серы в узких прямогонных фракциях сырьевого углеводородного концентрата нефтешламов

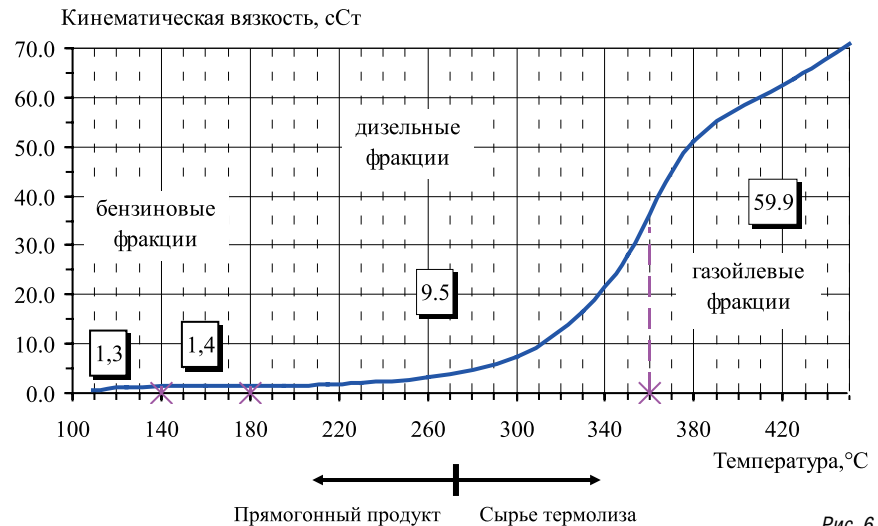


Рис. 6.
Кинематическая вязкость при 20°C узких прямогонных фракций сырьевого углеводородного концентрата нефтешламов

шит качество топлива по показателям «температура помутнения», «температура предельной фильтруемости» и «температура застывания».

График зависимости содержания общей серы в узких прямогонных фракциях (рис. 5) имеет две горизонтальные площадки: одна – в области температур выкипания бензино-керосиновых фракциях Н.К.-210°C с содержанием серы в около 0,20% масс., другая – в области облегченных газойлевых фракций с температурой выкипания 300-415°C, содержание серы 0,66% масс. Во фракциях с температурой выкипания выше 420°C сернистость возрастает до 1,30% масс. и составляет в среднем 0,75% масс. для газойлевых фракций. В соответствии с техническим регламентом качества нефтепродуктов,

содержание серы является фактором, ограничивающим коммерческое использование прямогонных фракций. Бензино-керосиновые фракции целесообразно направлять в процесс термолиза в качестве рециклового потока, а также использовать как органический разбавитель для технологических нужд.

Кинематическая вязкость при 20°C (рис.56) бензиновых фракций не превышает 1,5 сСт. Кинематическая вязкость при 20°C дизельных фракций изменяется в пределах 1,5-35,0 сСт. На кривой кинематической вязкости при температуре 300-320°C имеется перегиб. Увеличение наклона кривой графика свидетельствует о значительном увеличении вязкости компонентов выкипающих выше 300°C (до 70 сСт в области газойлевых фрак-

ций) и о целесообразности использовать фракции, выкипающие выше 310°C в качестве сырья термоллиза. В таблице 4. приведены рассчитанные значения свойств потенциальных товарных продуктов, которые могут быть получены первичной перегонкой сырьевого углеводородного концентрата нефтешламов. Для расчета физико-химических характеристик товарных продуктов были использованы экспериментальные данные свойств узких прямогонных фракций. Расчет произведен

методом линейной интерполяции. Представлены свойства четырех бензиновых фракций разного фракционного состава, трех керосиновых фракций, разных вариантов дизельных фракций, а также семи газойлевых фракций.

Результаты изучения экспериментальных физико-химических характеристик прямогонных фракций, соответствующих возможным прямогонным товарным продуктам и их предварительная квалификация приведены в таблицах 5-7. и вы-

делены параметры, несоответствующие установленным нормам. На основании полученных данных сделаны выводы:

- Бензиновая прямогонная фракция Н.К.-180°C (выход 2,25%) удовлетворяет (табл. 5) требованиям на автобензины по содержанию воды, механических примесей, кинематической вязкости, имеет низкую температуру застывания, однако характеризуются высокой температурой начала кипения, ароматизированным углеводородным составом

Таблица 4. Свойства возможных товарных продуктов, рассчитанные методом линейной интерполяции с использованием экспериментальных свойств узких прямогонных фракций углеводородного концентрата

Продукт	Физико-химические свойства					
	Вых. на общ. сырьевой баланс % масс	Плотность при 20°C, г/см ³	Темпер-ра застывания, °C	Содер.общ. серы, % масс.	Содержание олефинов, % масс.	Вязкость при 20°C, сСт
Бензиновые фракции						
Н.К.-140	1.00	0.803	-114	0.14	7.23	1.3
Н.К.-150	1.10	0.803	-113	0.14	7.60	1.3
Н.К.-165	1.47	0.805	-109	0.14	8.55	1.3
Н.К.-180	2.25	0.806	-105	0.15	9.50	1.4
Керосиновые фракции						
140-240	6.20	0.818	-74	0.23	12.58	1.9
140-280	10.95	0.832	-62	0.31	14.00	2.5
180-280	9.70	0.835	-57	0.33	14.35	2.6
Дизельные фракции (арктические)						
140-320	15.75	0.846	-48	0.41	15.90	3.9
150-320	15.65	0.847	-47	0.41	15.94	3.9
165-320	15.28	0.848	-45	0.42	16.12	4.0
180-320	14.50	0.850	-43	0.43	16.30	4.1
Дизельные фракции (зимние)						
140-340	18.60	0.855	-42	0.45	17.29	5.9
150-340	18.50	0.855	-41	0.45	17.33	5.9
165-340	17.93	0.857	-40	0.46	17.52	6.0
180-340	17.35	0.858	-38	0.47	17.72	6.2
Дизельные фракции (летние)						
140-360	21.70	0.863	-37	0.48	18.27	9.0
150-360	21.60	0.863	-36	0.49	18.31	9.1
165-360	21.03	0.864	-35	0.50	18.50	9.3
180-360	20.45	0.866	-33	0.50	18.70	9.5
Фракции печного бытового топлива (светлого)						
140-380	24.98	0.869	-31	0.52	19.76	14.5
180-380	23.73	0.873	-27	0.53	20.02	14.5
Фракции маловязкого судового топлива						
140-400	28.25	0.875	-26	0.54	20.91	18.8
180-400	27.00	0.878	-23	0.56	21.35	19.6
Газойлевые фракции						
320-380	9.23	0.909	-2	0.69	26.35	32.7
340-380	6.38	0.912	1	0.70	26.98	39.8
320-400	12.50	0.910	1	0.70	27.21	37.5
340-400	9.65	0.912	4	0.71	27.88	43.6
360-400	6.55	0.914	8	0.72	29.64	51.0
320-450	27.70	0.915	9	0.74	33.07	51.9
360-450	24.75	0.917	14	0.75	35.41	59.9

и не удовлетворяет по их значениям нормативам ГОСТ Р 51105-97 даже на бензин Нормаль-80. Содержание общей серы в несколько раз превышает допустимые значения. Бензиновая прямогонная фракция не может быть рекомендована для использования в качестве товарного продукта.

- Прямогонная фракция Н.К.-215°С с выходом 3,35% (табл. 5) имеет плотность 807 кг/м³, вязкость 1,5 сСт. Приведенные физико-химические характеристики удовлетворяют технологическим требованиям к органическому разбавителю нефтешламов для разрушения его водных эмульсий

и фракция может быть использована, как заменитель керосина, на блоке подготовки сырья.

- Дизельная прямогонная фракция (выход до 20,45%) удовлетворяет требованиям ТУ 38.1011656-87 (табл.6) на печное топливо бытовое по значению большинства параметров: содержанию воды и механических примесей, общей серы, значению температур вспышки в закрытом тигле и застывания. Утяжеленный фракционный состав и высокая кинематическая вязкость прямогонной дизельной фракции не соответствуют нормативным требованиям.

К требованиям ГОСТ Р 52368-2005 (ЕН 590:2004) на дизельные топлива ЕВРО близки такие важные физико-химические характеристики дизельной прямогонной фракции, как цетановое число, предельная температура фильтруемости и температура вспышки в закрытом тигле, содержание воды и механических примесей. Значение кинематической вязкости, плотность и фракционный состав не соответствуют требованиям ГОСТ Р 52368-2005 (ЕН 590:2004), а содержание общей серы в исследованной фракции в 15-30 раз превышает разрешенные нормы. Дизельная фракция может быть использована в качестве товарного печного бытового топлива. После гидрогенизационной очистки от серосодержащих компонентов, при ограничении отбора дистиллятов температурой 300-320°С для снижения плотности, вязкости и облегчения фракционного состава, может быть достигнуто качество, дизельного топлива.

- Газойлевая фракция, выкипающая в интервале 360-450°С, (выход 24,85%) соответствуют нормативам и может быть рекомендована к выработке как высоковязкое судовое топливо по ТУ 38.101656-87 (табл.7.) Однако экономически более выгодно включить эту фракцию в состав сырья процессов вторичной переработки, например термоллизом.

Первичная перегонка углеводородных концентратов позволяет выра-

■ Таблица 5.

Физико-химические свойства прямогонных фракций Н.К.-180°С и Н.К.-215°С сырьевого углеводородного концентрата и ГОСТ Р 51105-97 на автобензины

№ п/п	Наименование показателя	ГОСТ Р 51105-97		
		Нормаль-80	Н.К.-180°С	Н.К.-215°С
1	Фракционный состав:			
	Температура Н.К., °С	35	109	109
	10% перегоняется при °С, не выше	75	120	119
	50% перегоняется при °С, не выше	120	160	185
	90% перегоняется при °С, не выше	185	172	210
	Температура К.К. °С, не выше	215	180	215
2	Детонационная стойкость: октановое число (исследовательский метод)	80	не опред.	не опред
3	Плотность, кг/м ³	700-750	806	807
5	Массовая доля серы, мг/кг, не более	0,05	0,15	0,16
6	Давление насыщенных паров, кПа	35-700	-	-
8	Кинематическая вязкость, сСт	не норм	1,4	1,4

■ Таблица 6. Физико-химические свойства прямогонной фракции 180-360°С сырьевого углеводородного концентрата и параметры ГОСТ Р 52368-2005 (ЕН 590:2004) на дизельные топлива ЕВРО и ТУ 38.101656-87 на печное топливо бытовое

№	Наименование показателя	ГОСТ Р 52368-2005 (ЕН 590:2004)	ТУ 38.101656-87	Значение параметра
1	Вязкость кинематическая при 20°С, не более, мм ² /см	2,2-7,4	8,0	9,5
2	Цетановый индекс	46,0		45
3	Температура вспышки в закрытом тигле, °С, не ниже	55	45	53
4	Предельная температура фильтруемости, °С	-20		-23
5	Температура застывания, °С, не выше		-15±-5	-33
6	Содержание общей серы, не более, % масс., не более	0,035-0,001	1,1±0,5	0,5
7	Содержание воды, мг/кг, не более	200	следы	отс.
8	механических примесей	24	отс.	отс.
9	Коксуемость, % не более	0,3	0,2	не опред.
10	Зольность, % не более	0,01	0,02	не опред.
11	Плотность при 15°С, г/см ³	820-845	не норм.	866
12	Йодное число, г I ₂ /100 г			20,2
13	Полициклические ароматические углеводороды, % масс., не более	11	не норм.	не опред.
14	Фракционный состав: перегоняется % об., не менее при 160°С		10	
	250°С	65		32
	350°С	85		88
	360°С	95	90	100

■ Таблица 7. Физико-химические свойства прямогонной газойлевой фракции 360-450°С сырьевого углеводородного концентрата и параметры ТУ 38.1011314-90 на высоковязкие судовые топлива

№ п/п	Наименование показателя	Марка топлива				Значение параметра
		СЛ	СВЛ	СВТ	СВС	
1	Вязкость условная при 50°С, °ВУ,	4,0	5,0	не норм.	не норм.	2,7
2	Вязкость условная при 80°С, °ВУ,	не норм.	не норм.	8,0	16,0	1,6
3	Вязкость условная при 100°С, °ВУ, не более	не норм.	не норм.	не норм.	не норм., опред. обязат.	1,4
4	Температура вспышки в закрытом тигле, °С, не ниже	65	65	не норм.	не норм.	64
5	Температура вспышки в открытом тигле, °С, не ниже	не норм.	не норм.	90	100	85
6	Температура застывания, °С, не выше	15	5	15	25	14
7	Массовая доля, %, не более:					
8	серы	0,5-1,0	0,5-1,0	1,0-2,0	5,0	0,75
9	воды	0,2	0,5	1,0	1,0	отс.
10	ванадия	0,001	0,01	0,02	0,04	не опред.
11	механических примесей	0,05	0,10	0,30	0,60	отс.
12	Коксуемость, % не более	4,0	7,0	15,0	22,0	не опред.
13	Зольность, % не более	0,02	0,04-0,05	0,04-0,12	0,15	не опред.
14	Содержание водорастворимых кислот и щелочей	не норм.	не норм.	не норм.	не норм.	отс.
15	Плотность при 20°С, г/см ³	930	965	995	1015	917
16	Йодное число, г I ₂ /100 г	не норм.	не норм.	не норм.	не норм.	25,8

бывавать в ограниченном количестве бензино-дизельные фракции, которые в обязательном порядке подлежат гидрогенизационной переработке, – основная задача получать сырье термолиза – остаточные фракции, выкипающие выше 300°С.

■ Термохимические свойства нефтеконцентратов

Для определения термической стабильности углеводородного сырья был применен метод дериватографических исследований. Исследования проводили на дериватографе фирмы MOM (Венгрия), модель Q-1000 системы F.Paulic., I.Paulic, L.Rdei в ат-



мосфере особо чистого азота. Примеры дериватограмм исследованных образцов представлены на рис. 7 и 8.

В интервале температур до 300–320°C происходит испарение легких фракций углеводородных концентратов. Скорость потери массы (кривая DGT) в этом интервале коррелирует с плотностью углеводородных концентратов и содержанием в них легких фракций. Скорость потери массы образцами в области температур выкипания бензиновых фракций составляет 0,01–0,05% масс./°С, в области дизельных – 0,15–0,25% масс./°С. Расхождение полученных результатов с данными фракционного состава могут быть объяснены динамическим уносом легкокипящих компонентов в условиях дериватографии при малых температурах и термическим разложением – в области высоких температур.

Коксумость исследованных образцов составляет 13,9–16,4%. Применение технологических приемов предупреждающих коксование позволит получить остаточный продукт в виде сырья для производства битума в несколько большем количестве.

Деструкция термически нестабильных компонентов углеводородных концентратов начинается при температурах 330–350°C, что выражается в заметном возрастании удельной скорости потери массы, а увеличение эндо-эффекта наглядно подтверждает возможность применения термолиты в целях выработки добавочного количества бензино-дизельных фракций.

Возрастающей эндо-эффект на графиках интегрального теплового эффекта является свидетельством интенсивной деструкции образцов в интервале 340–450°C. Деструкция образцов №1 и №2 начинается при более высоких температурах, что говорит о большей термической стабильности входящих в них компонентов.

Разграничить области протекания термических процессов различного характера позволяет совместный анализ кривых зависимости потери массы и удельного теплового эффекта от температуры. Невысокие удельные тепловые эффекты в области 330–430°C на фоне роста скорости потери образцами массы характерны для стадии термолиты и свидетельствуют о преобладании в этом интервале температур процессов деструкции углеводородов над сопутствующими им процессами поликонденсации нестабильных компонентов исследуемых образцов.

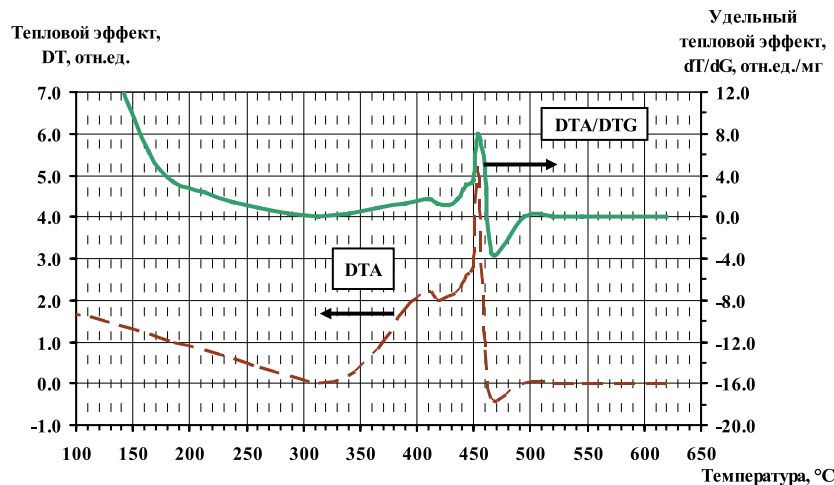
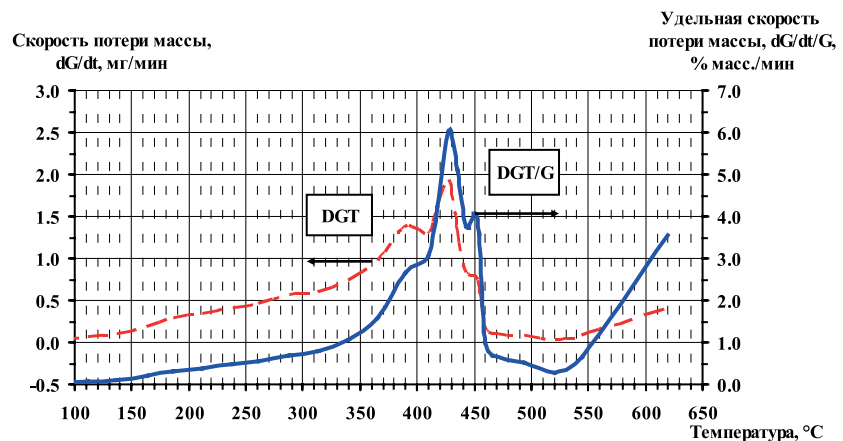
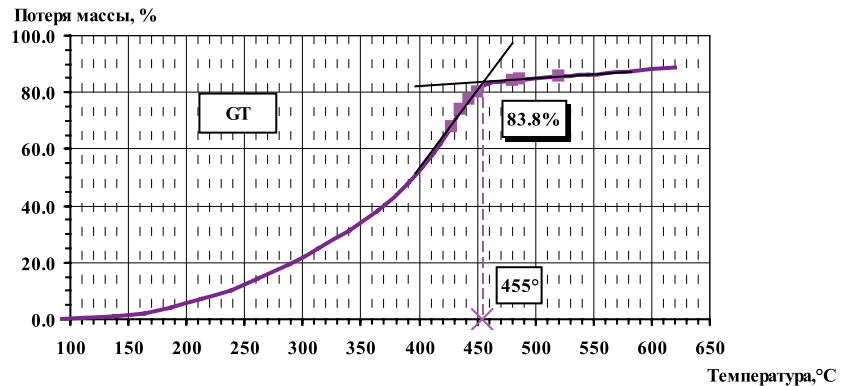


Рис. 7. Дериватограммы углеводородного концентрата №4

Скачкообразное возрастание поглощения тепла при 450–465°C (хорошо выраженный максимум на графике удельного теплового эффекта) при одновременном падении скорости потери массы указывает на интенсификацию процессов уплотнения, предшествующих коксообразованию. Процессы поликонденсации, протекающие в этой области температур, включают, из наиболее значимых, стадии структурирования, пространственного

ориентирования и конденсации поляризованных молекул. Все эти стадии протекают со значительным поглощением тепла.

Выше температуры 450–465°C скорость потери массы резко падает и свидетельствует, что процессы уплотнения начинают преобладать над процессами деструкции. Выше 460–465°C процессы конденсации и коксообразования, протекающие с экзо-эффектом становятся преимущественными и на графике удель-

ного теплового эффекта наблюдается минимум. Для всех исследованных образцов температура начала коксования лежит выше интервала интенсивной деструкции.

Дериватографические исследования нефтеконтрата отработанных масел (рис.8) показывают, что его коксуемость составляет 11,7%, что на 5% меньше, чем для сырьевого углеводородного концентрата, однако и температура коксования 435°C ниже по сравнению температурой коксования углеводородного концентрата на 20°C, что, вероятно, связано с каталитическим влиянием микроколичеств соединений тяжелых металлов, присутствующих в отработанных маслах. Положительные эффекты на графиках интегрального и удельного тепловых эффектов позволяют оценить, что в образце отработанных масел также имеются надмолекулярные структурные образования, разрушение которых происходит при температурах 240-270°C, активная деструкция образца наблюдается при 300-440°C. Максимум скорости потери массы, соответствующий максимальной скорости деструкции нестабильных компонентов отработанных масел наблюдается при более низких температурах (390°C), чем для углеводородных концентратов нефтешламов. Оценка протекания термических процессов в исследованных образцах позволяет сделать вывод, что температурные интервалы деструкции и коксования наиболее отличаются для отработанных масел и их использование в качестве сырьевого компонента облегчит подбор технологических параметров процесса термолиза.

Данные, полученные при изучении термохимических свойств углеводородных концентратов, фракционного состава и физико-химических свойств узких прямогонных фракций, согласуются между собой: возможна и целесообразна глубокая термическая переработка углеводородных концентратов, выделенных из обводненных нефтешламов и отработанных масел. Их совместный термолиз позволит получить вторичные дистиллятные продукты бензино-дизельного состава и остаточный асфальтеновый концентрат, пригодный для производства высококачественных дорожных битумов.

Выводы:

Исследованные образцы углеводородных концентратов, выделенных из нефтешламов, соответствуют требованиям ГОСТ 9905-76 к нефтяному сырью с маркой «нефть для нефтеперераба-

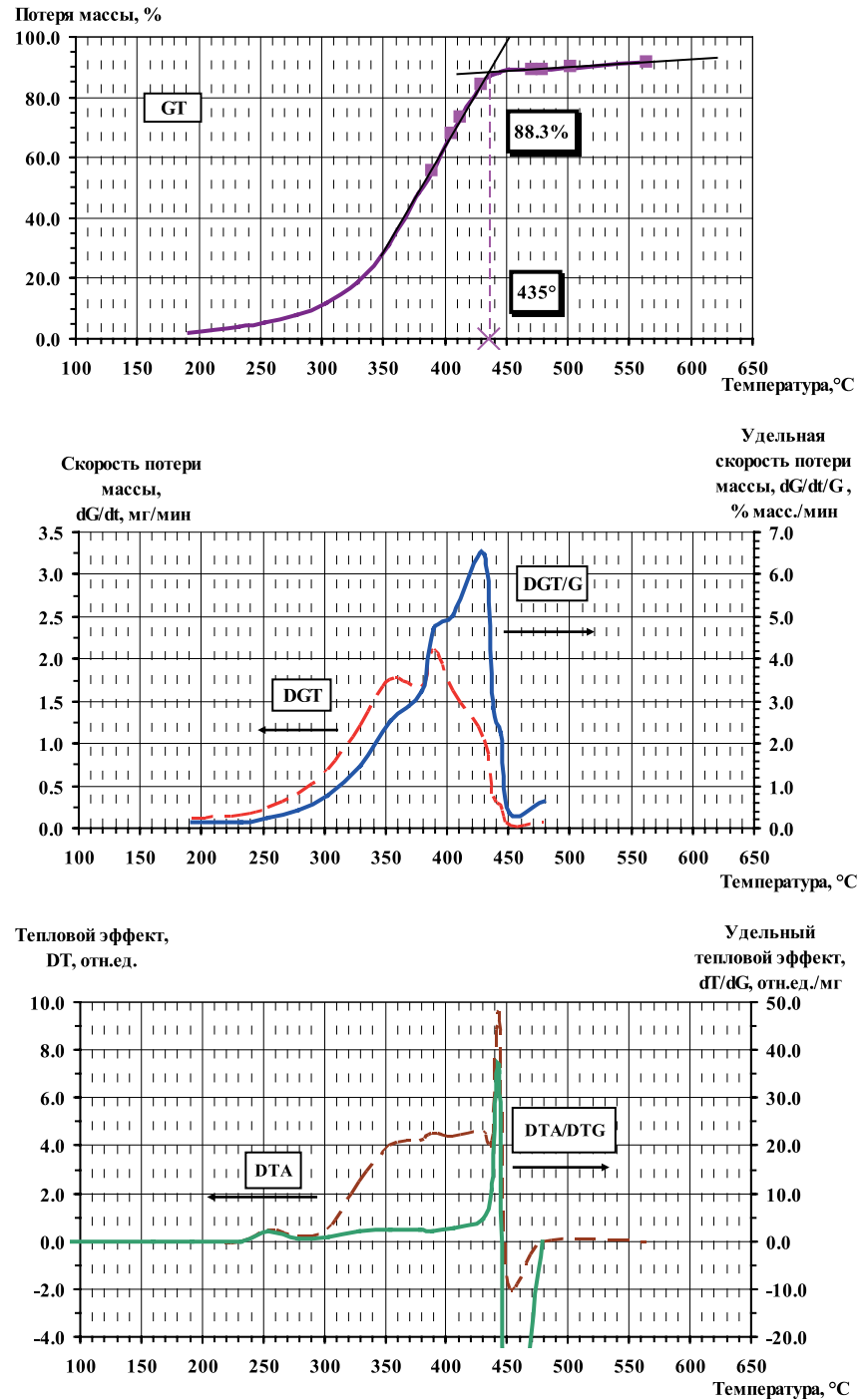


Рис. 8. Дериватограммы смеси отработанных масел

тывающих предприятий 2.3.2» и могут служить сырьем для процессов глубокой термической переработки. Кубовый остаток после отгонки бензино-дизельных фракций с температурой выкипания до 300°C, является подготовленным сырьем для глубокой переработки методом термоакустического висбрекинга. Общий выход бензино-дизельных дистиллятов

может достигать до 85-93%, а кубовые остатки фактически являются неокисленными дорожными битумами.

Разработана экологически чистая и самоокупаемая технология квалифицированной утилизации нефтесодержащих нефтешламов, которая позволяет расширить сырьевой ресурс для установок малой мощности. ■