



## ОСНОВНЫЕ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТЕОТХОДОВ

Тошматов Д.А.

Старший преподаватель (PhD). Ташкентский химико-технологический институт.

<https://doi.org/10.5281/zenodo.13912911>

### ARTICLE INFO

Qabul qilindi: 01- Oktyabr 2024 yil  
Ma'qullandi: 05- Oktyabr 2024 yil  
Nashr qilindi: 10- Oktyabr 2024 yil

### KEYWORDS

нефтешлам, нефть,  
углеводороды, вязкость,  
асфальтены, смолистые  
вещества, плотность

### ABSTRACT

*Ни для кого не секрет, что нефтепродукты сегодня сокращаются. В этой статье мы рекомендуем эффективное использование остатков нефтепродуктов. Здесь мы рассмотрим переработку нефтешламов, которые образуются при первичной или вторичной переработке сети.*

Нефтепродукты, а также смеси нефти и нефтепродуктов, образующиеся при хранении нефти и нефтепродуктов, транспортировании и извлекаемые из очистных сооружений используются для собственных нужд предприятиями, собираются в соответствии с нормативно-технической документацией по маркам, сортам, группам или подгруппам.

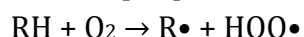
Нефть представляет собой сложную смесь углеводородов. В ее состав входит большое количество индивидуальных компонентов. Углеродсодержащие соединения составляют около 80-85%, присутствует водород, сера, азот и кислород, а также в небольших количествах примеси минеральных соединений. На долю серы, кислорода и азота приходится обычно 1-5 %. Чаще всего в нефти встречается сера, ее содержание в отдельных нефтях может достигать 5-6 %, содержание азота и кислорода не превышает нескольких десятых процента, но может иногда достигать 1.5-2%. В.Д. Рябов предлагает следующую краткую характеристику компонентов нефти: алканы (парафины), циклоалканы (нафтены, цикланы), ароматические углеводороды (арены), кислородсодержащие соединения, азотистые соединения, сернистые соединения, смолистоасфальтеновые вещества, минеральные вещества, оптически активные вещества [1]. Нефтешламы представляют собой смесь различных соединений, таких как: вода, механические примеси, металлы и нефтепродукт. Их состав сложен и различен, так процентное содержание нефтяных углеводородов в составе нефтешламов варьируется в пределах 5-90%, воды – 1-52%, остальных примесей – 0,8-65%. Также в состав нефтяных углеводородов входят представители таких классов органических соединений, как: ароматические углеводороды, асфальтены, смолы и парафины.

Современная технология получения окисленных битумов заключается в окислении нефтяных остатков кислородом воздуха без катализатора. Интервал температур в промышленных условиях составляет 230-270°C; расход воздуха – 2.8-5.5 м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup>•мин); продолжительность – до 12 часов при диаметре колонны 3.2-3.4 м и высоте 14-15 м [2]. Воздух может подаваться в реактор под давлением или всасываться благодаря вакууму в системе до 500 мм.рт.ст. Количество отгона и потерь зависит от содержания летучих веществ в сырье, глубины окисления и находится в пределах 0.5-10 % масс. от сырья. Пары воды и двуокись углерода выводятся из системы. Экзотермическая реакция окисления повышает температуру в зоне реакции. При окислении протекает множество реакций: окислительное дегидрирование, деалкилирование, окислительная полимеризация, поликонденсация, крекинг с последующим уплотнением его продуктов. Основная часть кислорода воздуха идет на образование воды и углекислого газа, незначительная часть – на образование органических веществ, содержащих кислород [3].

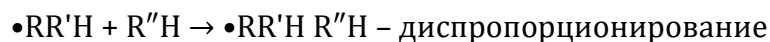
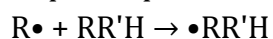
**Нефтяные углеводороды окисляются одновременно в двух направлениях:**



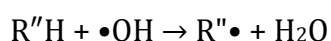
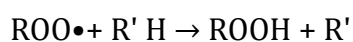
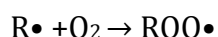
Схема превращения сырья в битум следующая:



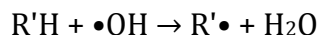
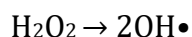
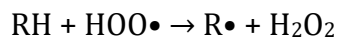
Взаимодействие образующихся радикалов с новой молекулой углеводорода приводит к получению устойчивых продуктов:



Вследствие сравнительно низкой концентрации углеводородных радикалов их рекомбинация маловероятна, и взаимодействие радикалов с кислородом протекает в меньшей степени, чем с молекулами исходного вещества:



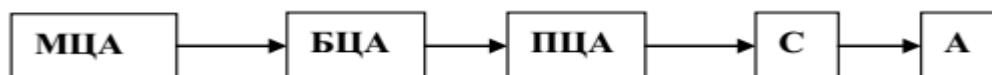
Продолжение цепи:



Однако эту схему нельзя считать полной. Она представляет лишь один из вариантов и звеньев сложных превращений, протекающих в процессе окисления сырья в битум.

На основании многочисленных данных по динамике накопления и расхода групповых компонентов нефтяных остатков составлены общие схемы термоокислительных превращений компонентов.

С.Р. Сергиенко приводит следующую схему:



где **МЦА** – моноциклическая ароматика; **БЦА** – бициклическая ароматика; **ПЦА** – полициклическая ароматика; **С** – смолы; **А** – асфальтены.

В схеме окислительных превращений, предложенной Пашитновой, допускается возможность взаимного перехода бензольных смол (БС) и спирто-бензольных смол (СБС)



где **ПН** – парафино-нафтеновые углеводороды.

По схеме Р.Б. Гуна предусмотрено обратное превращение полициклоароматических веществ в би- и моноцикло-ароматические, а также учтено образование газообразных веществ:

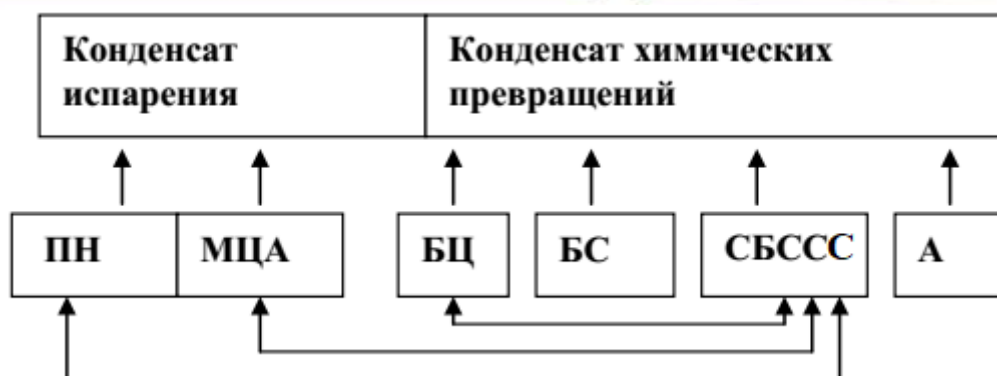


где **К** – кокс.

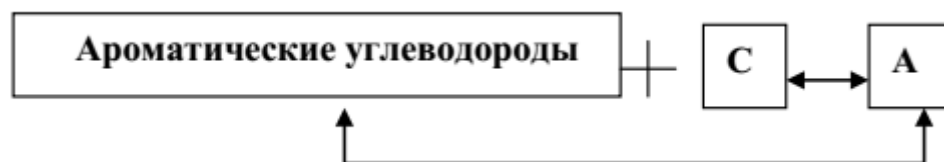
В составленной Розенталем схеме допускается последовательное превращение парафино-нафтеновых углеводородов в моноциклоароматические и далее в бициклоароматические:



Кроме того, предусмотрена возможность образования спирто – бензольных смол за счет всех остальных компонентов нефтяного остатка:



На основании результатов определения группового химического состава, структурно-групповых характеристик компонентов сырья и продуктов окисления предложена схема, где предусмотрено образование асфальтенов из ароматических углеводородов по последовательно-параллельной схеме:



Согласно этой схеме асфальтены, помимо маршрута их образования из смол (кислородсодержащих соединений), могут образовываться непосредственно из ароматических соединений за счет радикальных процессов. Влияние исходного вещества на кинетику окисления и свойства битумов в значительно большей степени определяются не общей концентрацией смол и асфальтенов, а их мольным соотношением. В зависимости от величины их мольного соотношения исходное вещество может при температуре окисления находиться либо в состоянии раствора, либо представлять дисперсную систему. Окислительные процессы в этих случаях развиваются по-разному.

Так, в работе Апостолова предложено рассматривать окислительные процессы при получении битумов как чередующиеся реакции:

- **I этап;** когда сырье в условиях синтеза находится в виде раствора, его окислительные превращения начинаются с образования кислородсодержащих веществ, в которых кислород находится в форме карбонильных, сложноэфирных и карбоксильных групп. Максимальная концентрация кислородсодержащих соединений зависит от температуры и с ее понижением заметно возрастает. Одновременно наблюдается их медленное превращение в смолы. При некоторой концентрации смол раствор превращается в дисперсную систему. В дисперсной фазе такой системы резко возрастает скорость реакции образования из кислородсодержащих соединений смол и асфальтенов. Эти превращения протекают по механизму реакции конденсации с выделением кислорода в виде воды;

- **II этап;** когда при мольном соотношении между асфальтенами и смолами, равном 0,5, в реакционном объеме образуется более прочный комплекс.

Битум химически связывает тем меньше кислорода, чем выше температура окисления сырья. Основное количество кислорода, подаваемого

на окисление, уносится с отходящими газами; процесс окисления носит дегидрогенизационный характер. С углублением окисления наблюдается относительное увеличение содержания в битуме соединений с короткими алкильными цепями  $(\text{CH}_2)_n$ , где  $n \leq 4$ , вследствие отщепления алкильных групп циклических соединений с длинными алкильными цепями; наблюдается также относительное повышение доли бензольных колец в циклах, что подтверждает дегидрогенизационный характер реакций [4].

Количество химически связанного кислорода в окисленном битуме увеличивается с повышением содержания ароматических углеводородов в сырье – нефтяном остатке. Основное количество кислорода, связанного в окисленном битуме, находится в виде сложноэфирных групп. Содержание химически связанного кислорода в битуме возрастает с облегчением сырья – гудрона, так как с уменьшением его молекулярной массы и с повышением пенетрации образуется большее число сложноэфирных мостиков [5].

По изменению пенетрации и растяжимости битума в процессе его окисления можно выделить три фазы. В первой фазе происходит сильное уменьшение пенетрации и увеличение растяжимости, во второй фазе – уменьшение растяжимости и пенетрации, а в третьей – стабилизация этих величин [6].

#### Список литературы:

1. Рябов В.Д. Химия нефти и газа. – М.: ИД Форум, 2009. – С. 336.
2. Грудников И.Б. Производство нефтяных битумов. – М.: Химия, 1983. – 192 с.
3. Производство окисленных битумов: Методическое пособие. – Казань: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования, “Казанский (Приволжский) федеральный университет”, Институт геологии и нефтегазовых технологий, 2013. – 102 с.
4. Гун Р.Б. Нефтяные нефтшлом. – М.: Химия, 1973. – 152 с.
5. Хуснияров М.Х., Попков В.Ф., Руднев Н.А. Взрывоопасность установок нефтепереработки. – Уфа: Изд-во УГНТУ, 2002. – 124 с.
6. Рахматов А.Р. Использование катализаторов в процессе получения битума из тяжелых нефтяных остатков: магистерская диссертация. – Ташкент: Ташкентский химико-технологический институт, 2017. – 69 с.