

УДК 504.064.4; 504.064.43; 658.567

**АДСОРБЦИЯ И ХРАНЕНИЕ ПИРОЛИЗНОГО ГАЗА НА «СУХОЙ ВОДЕ»****Шантарин В.Д., Земенкова М.Ю.***ФГБОУ ВПО «Тюменский государственный нефтегазовый университет»,  
Тюмень, e-mail: shantarin33@mail.ru, muzemenkova@mail.ru*

Исследован процесс адсорбционных способностей «сухой воды» для хранения нетрадиционного возобновляемого топлива, полученного в результате пиролизного метода утилизации нефтешламов и нефтезагрязнённых земель. Существующие методы переработки нефтеотходов содержат ряд недостатков: низкая экологическая безопасность, сложность технического решения, высокие энергетические затраты, отсутствие конечных товарных продуктов. Новизна исследования заключается в модернизации пиролизного метода утилизации нефтешламов и нефтезагрязнённых земель без доступа воздуха в реакторе с применением электродугового разряда при повышении потребительских свойств, вовлечённых в ресурсооборот отходов. Удалось выявить условия реализации особо эффективных режимов процесса, при которых происходит экономичное преобразование содержащихся в отходах горючих веществ в газообразные высококалорийные энергоносители, которые можно хранить и транспортировать, а также использовать для собственных нужд на месторождениях.

**Ключевые слова:** нефтешламы, утилизация, хранение и транспортировка пиролизного газа, гидрофобные нанопорошки

**APPLICATION OF ADSORPTIVE CAPACITY  
«DRY WATER» STORAGE PYROLYSIS GAS****Shantarin V.D., Zemenkova M.Y.***Tyumen State Oil and Gas University,  
Tyumen, e-mail: shantarin33@mail.ru, muzemenkova@mail.ru*

The process of adsorption capacity of «dry water» for the storage of non-traditional renewable fuels derived from the pyrolysis method of sludge disposal and oil polluted lands. Existing methods of processing the waste oil contain a number of disadvantages: low environmental safety, the complexity of technical solutions, high energy costs, the absence of a final marketable products. The novelty of this research is to upgrade the pyrolysis method of disposal of oil sludge and oil contaminated lands without access of air in the reactor using an electric discharge with increasing consumer properties involved in resurselor waste. Was able to identify the conditions of implementation are particularly effective modes of process, which are cost-effective conversion of content in wastes combustible substances in a gaseous high-calorie energy that can be stored and transported, and used for their own needs on the fields.

**Keywords:** Sludge, recycling, storage and transportation of pyrolysis gas, hydrophobic nano-powders

Нефтегазодобывающие производства загрязняют практически все сферы окружающей среды – атмосферу, литосферу и гидросферу. Компоненты биосферы в районах нефтедобычи испытывают интенсивную техногенную нагрузку, приводящую к нарушению равновесия в экосистемах. Основное негативное воздействие предприятия нефтедобычи оказывают на атмосферный воздух.

Дополнительный ущерб наносят аварии на магистральных газонефтепроводах. Жидкие углеводороды попадают в почву. Скорость накопления нефти и нефтепродуктов в результате загрязнения в водных и почвенных экосистемах далеко опережает скорость их биодegradации естественным путём. Удержанные пористыми средами углеводороды представляют серьёзную проблему для окружающей среды из-за их токсичности и потенциальной возможности служить длительно действующим источником загрязнения.

Сегодня разливы нефти на территории нефтяных месторождений Западной Сибири приняли характер бедствия. В этих условиях ликвидация последствий многочисленных аварий и постоянно образующегося фонда загрязнённых нефтью земель становится первоочередной задачей.

Проблемы утилизации нефтешламов имеют большое не только экологическое, но и экономическое значение для всех развитых стран мира. Только в России ежегодно, по оценкам экспертов, теряется более 25 млн т нефти и 12 млн т нефтепродуктов, из которых собирается и перерабатывается менее 10%. Потребности человечества в природных ресурсах непрерывно растут, их стоимость постоянно повышается. Одним из направлений сокращения потребления природного сырья является использование потенциала материальных ресурсов, накопленных в отходах, в том числе и в нефтешламах.

Состав и физические свойства отработанной и загрязнённой нефти могут варьироваться в зависимости от источника. Важным объединяющим фактором является то, что все нефтешламы содержат как воду, так и твёрдые примеси. Зачастую они образуют стойкую не расслаивающуюся эмульсию. Это затрудняет процесс разделения, и большинство стандартных методов, которыми регенерируются нефтешламы, не справляются полностью с поставленной задачей. Отстаивание является медленным и неэффективным процессом, который требует больших площадей для отстойников и увеличенных больших доз дорогих химикатов. Фильтрация через пресс делит нефтешламы на две части – отделяет примеси от жидкой составляющей, а также имеет низкую пропускную способность. Кроме того, этот процесс оставляет нерешённой проблемы утилизации отфильтрованного материала и отделение воды. Сжигать нефтешламы вместе с водой и механическими примесями – дорогой процесс, при котором ценная углеводородная составляющая безвозвратно уничтожается.

Все вышеуказанные методы переработки нефтеотходов имеют следующие недостатки: низкая экологическая безопасность, сложность технического решения, высокие энергетические затраты, отсутствие конечных товарных продуктов.

Противоречие между всевозрастающим строительством нефтяных и газовых скважин, увеличением промышленной эксплуатации месторождений и исчерпанной возможностью безопасного складирования и хранения отходов на поверхности Земли приводит к проблеме создания эффективных технологий переработки углеродосодержащих отходов.

Одним из самых перспективных направлений «борьбы» с нефтешламами с точки зрения как экологической безопасности, так и получения вторичных полезных продуктов является пиролиз. Он даёт возможность экономически выгодно, экологически чисто и технически относительно просто перерабатывать нефтяные отходы. Как показал анализ состояния проблемы и проведенные нами исследования, обращение с нефтеотходами должно включать разработку экономически доступных и технически осуществимых технологий для вовлечения отходов в ресурсооборот. Необходима разработка подходов, позволяющая решать проблему утилизации нефтеотходов не только традиционными деструктивными способами, но и методами повышения потребительских свойств.

Новизна исследования заключается в модернизации пиролизного метода утилизации нефтешламов и нефтезагрязнённых земель без доступа воздуха в реакторе с применением электродугового разряда при повышении потребительских свойств, вовлеченных в ресурсооборот отходов. Удалось выявить условия реализации особо эффективных режимов процесса, при которых происходит экономичное преобразование содержащихся в отходах горючих веществ в газообразные высококалорийные энергоносители, которые можно хранить и транспортировать, а также использовать для собственных нужд на месторождениях. Глубокая степень переработки углеродной составляющей вследствие применения технологии высокотемпературной пиролизной утилизации шламов позволяет изменить объемное соотношение состава продуктов пиролиза в сторону увеличения газовой фазы за счет снижения образования твердой и жидкой фракций. Наибольшую концентрацию в газообразных продуктах имеют водород, монооксид углерода, метан, пропан, бутан. Высокая теплотворная способность многокомпонентного состава газа позволяет использование его на нужды промышленности на месте добычи в качестве топлива для выработки тепловой, электрической или механической энергии, сжигание в котельных для теплоснабжения производственных зданий и сооружений, расположенных на месторождении. Благодаря применению газа можно осуществить замену электроприводов на газотурбинные приводы: на транспортных компрессорных станциях, блочных кустовых станциях, штанговых глубинных насосных установках, при выработке тепловой энергии для подогрева нефти.

Предположительно для хранения и транспортировки получаемого высокотемпературным пиролизным методом высококалорийного газа можно использовать газогидратные технологии с применением гидрофобных нанопорошков. К таким нанопорошкам можно отнести «сухую воду», представляющую собой микроскопические капли воды в кремниевой оболочке, которую создали британские химики совместно с китайскими коллегами. «Сухая вода» – уникальный материал, состоящий из капель воды размером около микрона, которым не дают слиться гидрофобные кремниевые наночастицы. Каждая частичка «сухой воды» содержит капельку воды, покрытую слоем песчаного кремнезема, поэтому на 95 % состоит из обычной воды и на 5 % из диоксида кремния. Каждая капля воды обволакивается кремневой оболочкой, и с виду это вещество напоминает сахарную пудру. «Футляр» для капель состоит из гидрофобных частиц,

которые не дают воде слиться. «Сухая вода» способна впитывать значительные количества газа с образованием молекул гидрата, в 6 граммах этого порошка может сохраняться до 1 литра газа (Andrew Cooper, University of Liverpool). Порошок сухой воды получается из очень дешевых исходных материалов, что выгодно отличает его от других кандидатов на роль химического хранилища высококалорийного газа.

Существующая проблема нестабильности такой системы была позже решена сотрудниками Института криосферы Земли. Тюменские разработчики научились получать стабильную сухую воду, на которую не оказывают влияния негативные факторы. Что является потенциальным средством для получения искусственных газовых гидратов и их последующей транспортировки. Для проведения эксперимента нами были отобраны два компонента из состава смеси газа, полученного пиролизным методом утилизации нефтешламов в реакторе без доступа кислорода. Исследование адсорбции газов на «сухой воде» проводилось газохроматографическим методом.

**Оборудование и материалы.** Газовый хроматограф модель 3700, бюретка, газ –  $H_2$  (водород) и пропан ( $C_3H_8$ ).

#### Описание хода работы

Газовый хроматограф представляет собой статическую установку. Измерения проводились с помощью детектора ДТП (катарометра) устройства, основанного на измерении теплопроводности газов. Газохроматографическую колонку заполняли частицами исследуемого вещества и взвешивали до и после окончания измерений. Определение изотермы адсорбции проводили по десорбционной ветви элюиционного пика, для этого устанавливали зависимость между площадями полос и их высотами.

Количество адсорбированного вещества в моль на грамм адсорбента:

$$a_i = \frac{g_{np} Q_{адс}}{MgQ}, \quad (1)$$

где  $M$  – молекулярная масса сорбата (моль/г);  $g$  – масса адсорбента (г);  $Q$  – площадь пика ( $см^2$ );  $Q_{адс}$  – сумма площадей полос ( $см^2$ ).

Парциальное давление сорбата в газовой фазе:

$$p_i = \frac{g_{np} BRThi}{MV_{\alpha} Q}, \quad (2)$$

где  $V_{\alpha}$  – расход газа носителя (гелия) в колонке ( $см^3/мин$ );  $R$  – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·град);  $B$  – скорость

картограммы самописца ( $см/мин$ );  $T$  – температура ( $^{\circ}K$ ), при которой проводят измерения;  $h_i$  – величина полочки на хроматограмме.

Концентрация сорбата  $c$  ( $г/см^3$ ) в газовой фазе определяется из выражения

$$c_i = \frac{g_{np} Bhi}{V_{\alpha} Q}. \quad (3)$$

Расчет концентрации сорбата  $c$  проводили на примере обработки хроматограммы пропана (рис. 1).

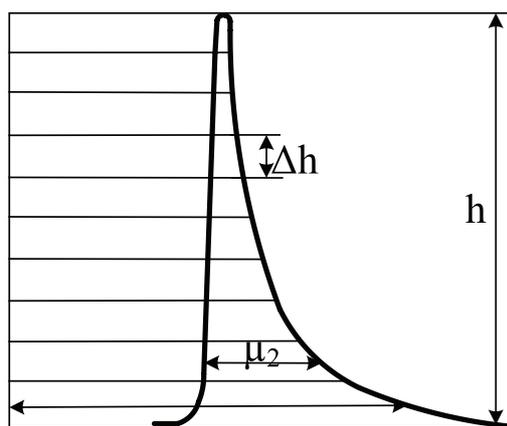


Рис. 1. Хроматограммы пропана

В табл. 1 и 2 даются результаты измерения  $L_i$  и определения произведений  $L_i \Delta h$  и сумм площадей и высот полос (начиная с нижней). Кроме того, для определения площади пика измерены длины полос, ограниченных адсорбционной и десорбционной ветвями пика  $\mu_i$ .

По полученным данным построены изотермы адсорбции водорода (рис. 2).

При экспериментальном исследовании нами были получены результаты, которые описываются теорией мономолекулярной адсорбции Ленгмюра. Она основана на следующих допущениях: поверхность адсорбента однородна, взаимодействие между адсорбированными молекулами отсутствует, адсорбция протекает лишь до образования монослоя, то есть каждый центр может присоединить только одну частицу, процесс динамичен и при заданных условиях устанавливается равновесие между адсорбцией и десорбцией, при уменьшении давления будет увеличиваться активность десорбции.

Исследована кинетика адсорбции высококалорийных газов (пропан, водород) на «сухой воде» при температуре  $25^{\circ}C$ , полученная информационная база данных, необходимая для дальнейшего моделирования динамики сорбции газов, обладающих большой теплотворностью.

Таблица 1

Данные для расчета параметров адсорбции пропана

Номер полосы	$L_i$ , см	$\mu_i$ , см	$h_i$ , см	$L_i \Delta h_i$ , см <sup>2</sup>	$Q_{адс}$ , см <sup>2</sup>
1	14,4	11	9338,88	134479,9	134480
2	11,45	7,7	18677,8	106930,2	241410
3	10,25	6,3	28016,6	95723,52	337134
4	9,5	5,35	37355,5	88719,36	425853
5	8,95	4,6	46694,4	83582,98	509436
6	8,4	3,9	56033,3	78446,59	587882
7	7,95	3,05	65372,2	74244,1	662127
8	7,5	2,6	74711	70041,6	732168
9	7,1	2	84049,9	66306,05	798474
10	6,6	1,15	93388,8	61636,61	860111

Таблица 2

Результаты расчета параметров адсорбции водорода

$a_i$ , моль/г	$p_i$ , Па	$c_i$ , г/см <sup>3</sup>	$V_i$ , см <sup>3</sup> /г
$1,856 \cdot 10^{-4}$	$2,767 \cdot 10^{-3}$	$4,9 \cdot 10^{-5}$	4,165
$3,332 \cdot 10^{-4}$	$5,535 \cdot 10^{-3}$	$9,9 \cdot 10^{-5}$	7,477
$4,653 \cdot 10^{-4}$	$8,302 \cdot 10^{-3}$	0,00015	10,442
$5,878 \cdot 10^{-4}$	$1,107 \cdot 10^{-2}$	0,0002	13,189
$7,031 \cdot 10^{-4}$	$1,384 \cdot 10^{-2}$	0,00025	15,778
$8,114 \cdot 10^{-4}$	$1,660 \cdot 10^{-2}$	0,0003	18,208
$9,139 \cdot 10^{-4}$	$1,937 \cdot 10^{-2}$	0,00034	20,507
$1,011 \cdot 10^{-3}$	$2,214 \cdot 10^{-2}$	0,00039	22,676
$1,102 \cdot 10^{-3}$	$2,491 \cdot 10^{-2}$	0,00044	24,730
$1,187 \cdot 10^{-3}$	$2,767 \cdot 10^{-2}$	0,00049	26,639

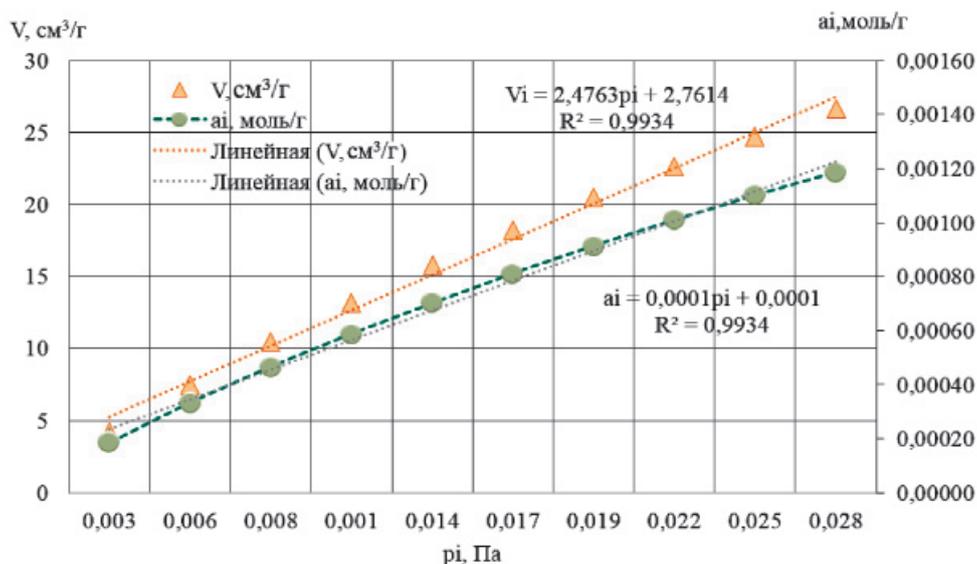


Рис. 2. Изотерма адсорбции водорода на «сухой воде»

### Список литературы

1. Антипов В.Н., Неволин А.П., Земенков Ю.Д. Работа промежуточных насосных станций при перекачке газонасыщенных нефтей // Нефтяное хозяйство. – 1981. – № 10. – С. 46–48.
2. Диагностика повреждений и утечек при трубопроводном транспорте многофазных углеводородов / Антипов В.Н., Земенков Ю.Д., Шабаров А.Б. и др.; под общ. ред. Ю.Д. Земенкова – Тюмень: Вектор Бук, 2002. – 432 с.
3. Земенков Ю.Д., Курушина В.А., Вылегжанина А.О., Барменкова В.В., Хайруллина Н.Г. Современный менеджмент и инновационная научно-техническая политика: монография. – Saint-Louis, MO: Publishing House «Science and Innovation Center», 2013. – 80 с.
4. Мельников В.П., Поденко Л.С., Нестеров А.Н. Замерзание капель воды в дисперсии «сухая вода» // Криосфера Земли. – 2011. – т. XV, № 2. – С. 21–28.
5. Сбор и подготовка нефти и газа: Учебник для студентов высших учебных заведений направления «Нефтегазовое дело» / Ю.Д. Земенков. – М., 2009.
6. Техника и технологические процессы при транспорте энергоресурсов: учебное пособие в 2-х томах.; под общ. ред. Ю.Д. Земенкова. – Тюмень: Изд. «Вектор Бук», 2008. – т. 1. – 380 с.
7. Шпилевой В.А., Курушина Е.В., Земенков Ю.Д. Управление энергоёмкостью в условиях российской экономики // Известия высших учебных заведений. Социология. Экономика. Политика. – Тюмень: ТюмГНГУ, 2012. – № 3. – С. 61–65.
8. Шантарин В.Д., Медведев, А.В. Пиролизный метод утилизации осадков сточных вод городских очистных сооружений. – Тюмень, 2005. – 182 с.
9. Шиповалов А.Н., Земенков Ю.Д., Торопов С.Ю., Дудин С.М., Курушина Е.В., Гульков А.Н., Акулов К.А. Организация эффективного аккумуляирования энергоресурсов в системах трубопроводного транспорта / под общ. ред. Ю.Д. Земенкова. – СПб.: Недра, 2006. – 208 с.
10. Kurushina V., Zemenkov Y. Innovative cyclical development of the Russian pipeline system // Wit transactions on ecology and the environment. – 2014. – 190 Vol. 2. – P. 881–888.
2. Diagnostika povrezhdenij i utechk pri truboprovodnom transporte mnogofaznyh uglevodorodov / Antipev V.N., Zemenkov Ju.D., Shabarov A.B. i dr. Pod obshh. red. Ju.D. Zemenkova – Tjumen: Vektor Buk, 2002. 432 p.
3. Zemenkov Ju.D., Kurushina V.A., Vylegzhanina A.O., Barmenkova V.V., Hajrullina N.G. Sovremennyj menedzhment i innovacionnaja nauchno-tehnicheskaja politika: Monografija / Ju.D. Zemenkov, V.A. Kurushina, A.O. Vylegzhanina i dr. Saint-Louis, MO: Publishing House «Science and Innovation Center», 2013. 80 p.
4. Melnikov V.P. Zamerzanie kapel vody v dispersii «suhaia voda» / V.P. Melnikov, L.S. Podenko, A.N. Nesterov i d.r. // Kriosfera Zemli – 2011, t. XV, no. 2, pp. 21–28.
5. Sbor i podgotovka nefiti i gaza: Uchebnik dlja studentov vysshih uchebnyh zavedenij napravlenija «Neftegazovoe delo» / Zemenkov Ju.D. Moskva, 2009.
6. Tehnika i tehnologicheskie processy pri transporte jenergoresurov: Uchebnoe posobie v 2-h tomah. Pod obshhej redakciej Ju.D. Zemenkova. Tjumen: Izd. «Vektor Buk». 2008. t.1. 380 p.
7. Shpilevoj V.A., Kurushina E.V., Zemenkov Ju.D. Upravlenie jenergoemkostju v uslovijah rossijskoj jekonomiki // Izvestija vysshih uchebnyh zavedenij. Sociologija. Jekonomika. Politika. Tjumen: TjumGNGU, 2012. no. 3. pp. 61–65.
8. Shantarin V.D., Medvedev A.V. Pirolyznyj metod utilizacii osadkov stochnyh vod gorodskih ochistnyh sooruzhenij. Tjumen, 2005. 182 p.
9. Shipovalov A.N., Zemenkov Ju.D., Toropov S.Ju., Dudin S.M., Kurushina E.V., Gulkov A.N., Akulov K.A. Organizacija jeffektivnogo akumulirovanija jenergoresurov v sistemah truboprovodnogo transporta. Pod obshhej redakciej Ju.D. Zemenkova SPb.: Nedra, 2006 208 p.
10. Kurushina V., Zemenkov Y. Innovative cyclical development of the Russian pipeline system // Wit transactions on ecology and the environment. 2014. 190 Vol. 2. pp. 881–888.

### References

1. Antipev V.N., Nevolin A.P., Zemenkov Ju.D. Rabota promezhtochnyh nasosnyh stancij pri perekachke gazonasysennyh neftej/Nefljanoe hozjajstvo. 1981. no. 10. pp. 46–48.

### Рецензенты:

Торопов С.Ю., д.т.н., профессор, кафедры «Транспорт углеводородных ресурсов», ФГБОУ ВПО «Тюменский государственный нефтегазовый университет», г. Тюмень;

Ганяев В.П., д.т.н., профессор кафедры общей химии, ФГБОУ ВПО «Тюменский государственный нефтегазовый университет», г. Тюмень.