

Секция 6 | Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ РЕГЕНЕРАЦИИ ОТРАБОТАННОЙ ЩЕЛОЧИ В УСЛОВИЯХ ОРЕНБУРГСКОГО ГАЗОПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕГО ЗАВОДА

А.Ю. Баранов

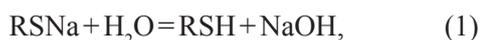
Научный руководитель – к.т.н. О.А. Тамошина

Филиал РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина в г. Оренбурге
460047, Россия, г. Оренбург, ул. Юных Ленинцев 20, oren.gubkin.ru

В процессе очистки пропан-бутановой фракции от сернистых соединений на установке У-335 и при выделении смеси природных меркаптанов из нестабильного конденсата на установке У-30 Оренбургского газоперерабатывающего завода образуются щелочные стоки, содержащие соединения серы [1]. В настоящее время они в количестве до нескольких тысяч тонн в год закачиваются в подземные горизонты.

В ходе проведенных исследований предлагается процесс, заключающийся в осуществлении ряда последовательных химических реакций, направленных на полное выделение меркаптанов из отработанного щелочного раствора с последующей их утилизацией, восстановление сульфида натрия, возвращение гидроксида натрия в рабочий цикл, а также удаление карбоната натрия. В статье более подробно рассмотрены параметры первой стадии регенерации щелочи – гидролиза меркаптидов.

Насыщенный меркаптидами щелочной раствор подвергается гидролизу при кипячении согласно уравнению реакции:



где R – углеводородный радикал.

При этом меркаптаны отдуваются из щелочного раствора вместе с образующимися водяными парами, которые конденсируются при охлаждении парогазовой смеси. Вследствие плохой растворимости меркаптаны легко отделяются.

В таблице 1 приведены найденные константы скорости реакции гидролиза меркаптидов при температуре 90 °С в растворе с массовой до-

лей гидроксида натрия, равной 20%.

Из данных таблицы 1 видно, что константа скорости реакции гидролиза принимает наименьшее значение для метилмеркаптида натрия, значение константы заметно увеличивается с увеличением молекулярной массы и уменьшением кислотности меркаптидов, а также при переходе от первичных к вторичным и далее к третичным меркаптидам, данный вывод согласуется также и с кислотными свойствами меркаптидов. Для энергии активации наблюдается аналогичная зависимость – наибольшее значение отмечается в реакции гидролиза метилмеркаптида натрия, наименьшее – для трет-бутилмеркаптида натрия. Из полученных данных следует, что при термической регенерации щелочи, содержащей смесь меркаптидов, скорость процесса гидролиза в целом будет зависеть от скорости лимитирующей стадии – гидролиза метилмеркаптидов.

На примере метилмеркаптидов было установлено, что скорость гидролиза меркаптидов увеличивается со снижением концентрации гидроксида натрия. Так, при изменении концентрации гидроксида натрия в растворе от 20 до 5% константа скорости реакции гидролиза увеличивается в 7,75 раз (от 0,0387 до 0,3000 мин⁻¹).

Таким образом, на первом этапе проведенного исследования определено, что скоростью лимитирующей стадией процесса гидролиза меркаптидов является гидролиз метилмеркаптидов и для увеличения скорости гидролиза необходимы высокая температура, низкая концентрация гидроксида натрия и интенсивный отдув меркаптанов из растворов. Температура реакции

Таблица 1. Значение констант скорости и энергии активации реакции гидролиза различных меркаптидов натрия

Меркаптид натрия	Константа скорости (K), мин ⁻¹	Энергия активации (E _{акт}), кДж/моль
Метилмеркаптид натрия (CH ₃ SNa)	0,039	97,0
Этилмеркаптид натрия (C ₂ H ₅ SNa)	0,104	95,7
н-Пропилмеркаптид натрия (C ₃ H ₇ SNa)	0,355	82,8
изо-Пропилмеркаптид натрия (C ₃ H ₇ SNa)	0,532	74,8
н-Бутилмеркаптид натрия (C ₄ H ₉ SNa)	0,643	76,5
втор-Бутилмеркаптид натрия (C ₄ H ₉ SNa)	1,751	74,8
трет-Бутилмеркаптид натрия (C ₄ H ₉ SNa)	3,717	56,8

гидролиза лимитируется температурой кипения раствора при заданном давлении. Для повышения скорости регенерации следует проводить отдув меркаптанов острым паром. Также опре-

делены дальнейшие направления полной регенерации щелочи – восстановление сульфида натрия и удаление карбоната натрия.

Список литературы

1. Бусыгина Н.В., Бусыгин И.Г. *Технология переработки природного газа газового конденсата.* – Оренбург: ИПК «Газпромнефть», 2002. – 432с.
2. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. *Физическая химия.* – М.: Высшая школа, 2001. – 489с.

ДЕМЕТАЛЛИЗАЦИЯ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ

Н. Бияш, Г.С. Айткалиева, С.Р. Масакбаева

Научный руководитель – к.х.н., ассоц. профессор М.А. Елубай

Павлодарский государственный университет имени С. Торайгырова
140008, Россия, г. Павлодар, ул. Ломова 64, pgu@psu.kz

Долгосрочной тенденцией и наиболее перспективным направлением развития мировой нефтепереработки является доведение глубины переработки сырья до 98–100%. Эта задача может быть выполнена только путём вовлечения в переработку тяжёлых нефтяных остатков, характеризующиеся повышенной плотностью и вязкостью, обусловленными высоким содержанием смолисто-асфальтеновых веществ и гетероатомных соединений.

На днищах резервуаров с течением времени при длительной эксплуатации накапливается трудно удаляемый осадок, который при повышенном температурном фоне формируется в плотные вязкие массы или твердые образования, которые составляют 2–5% шламовых донных отложений и 1% осадка на стенках резервуара, сокращающие полезную емкость и затрудняющие их эксплуатацию, вместе с тем приводящие к снижению технико-экономических показателей работы нефтяных резервуаров и транспорт-

ной системы в целом.

В связи с вышеизложенным, актуальной задачей является разработка эффективных способов утилизации нефтесодержащих отходов, снижающих концентрацию вредных веществ в окружающей среде за счет рационального использования нефтесодержащих отходов в качестве вторичного сырья, превращения вредных для окружающей среды отходов в ценные углеводородные компоненты, позволит сократить экономические издержки при эксплуатации РВС, минимизировать наносимый вред окружающей среде.

Цель работы – разработка эффективных методов переработки твердых донных отложений месторождений Республики Казахстан.

В качестве объекта исследований служили асфальтосмолопарафиновые отложения (АСПО) месторождений Каражанбас и Узень, физико-химический состав отложений представлен в таблице 1.