

Пути решения экологических проблем в нефтяном комплексе

В.М. Мухин

д.т.н., профессор¹, начальник лаборатории
активных углей²

victormukhin@yandex.ru

¹РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

²ОАО ЭНПО «Неорганика», Электросталь, Россия

В работе рассмотрено применение активных углей и угледсорбционных технологий на их основе для решения проблем защиты окружающей среды при добыче, транспортировке и переработке нефти. Спрогнозированы потребности в нефтяной и нефтехимической отрасли экономики России в активных углях.

Ключевые слова

активные угли, экология, нефть и нефтепродукты, защита окружающей среды, угледсорбционные технологии

В настоящее время применение адсорбционных технологий на основе активных углей (АУ) интенсивно развивается во всем мире, что в значительной степени обусловлено тремя обстоятельствами. Во-первых, они обеспечивают получение в целом ряде производств продукции высокой степени чистоты. Во-вторых, способствуют внедрению технологий повышенной интенсивности. В-третьих, что особенно важно, позволяют создавать новые продукты и новые сферы их применения. С помощью АУ решается широкий спектр вопросов в газодобыче и газопереработке, новой энергетике (суперконденсаторы), медицине и здравоохранении, питьевом водоснабжении и очистке сточных вод, обороне страны и освоении космоса, одним словом, во всех сферах экономики России [1].

В то же время АУ играют особую, даже определяющую роль в защите окружающей среды от вредных выбросов и решении широкого круга вопросов экологической безопасности [2].

При добыче, транспортировке и переработке нефти возможно возникновение случаев, когда жидкие или газообразные углеводороды попадают в биосферу и требуется применять меры по защите окружающей среды. Причем здесь имеют место особые трудности: жидкие углеводороды достаточно персистентны, а паро- и газообразные – чрезвычайно летучи.

В силу своих физико-химических свойств активные угли (углеродные адсорбенты) могут эффективно применяться для решения экологических проблем в данной отрасли.

Активные угли – это высокопористые твердые вещества, полученные на основе углеродосодержащего сырья, обладающие развитой внутренней поверхностью от сотен до 2500 м²/г и имеющие высокие поглощательные характеристики по примесям, находящимся в очищаемых средах (воздухе, газах, воде, жидкостях, почве) (рис. 1, 2).

Рассмотрим основные экологические направления применения АУ в нефтяной

отрасли, как уже реализованные на практике, так и имеющие хорошую перспективу для внедрения.

Авария на буровой, связанная с попаданием нефти на почву сельхозугодий. Механические способы ликвидации разливов позволяют снизить дозу загрязнения до 10 ПДК, но никак не больше. Достижение очистки почвы до нормы ПДК возможно при использовании активных углей.

Суть метода углесорбционной детоксикации почв состоит во внесении в почву с использованием сельскохозяйственной техники АУ в дозах 50–100 кг/га с последующей их заделкой на глубину 10–15 см. При этом находящиеся в почве токсичные углеводороды фиксируются в пористой структуре АУ, лишаются возможности миграции с почвенными растворами и поступления в корневую систему растений. Это позволяет повысить урожайность на загрязненных почвах и предотвратить накопление токсинов в продукции растениеводства. В [3] описан успешный опыт применения АУ для повышения урожайности почв, загрязненных разными типами пестицидов (хлорсульфурон, тербацил, пиклорам, симазин и др.).

Новейшим направлением является сорбционно-биологическая ремедиация почв. Это метод, основанный на использовании небольших доз адсорбента (1–5% от массы почвы), который вносят в почву совместно со специально выращенными микробными штаммами – деструкторами пестицидов.

Объем потребления АУ в этой сфере составит 100 т в год.

Авария на буровой, связанная с попаданием нефти в источники водоснабжения. В этом случае на станциях водоснабжения больших городов можно аварийно применять засыпку на песчаные фильтры гранулированного активного угля, что позволит в совокупности с увеличением дозы окислителя (хлора или озона) оперативно улучшить качество воды.

Безусловно, жители небольших поселков и сельских поселений в районе нефтедобычи должны быть обеспечены бытовыми фильтрами доочистки питьевой воды, а в случае попадания нефти в колодцы сельских жителей – полевыми фильтрами доочистки воды [4].

Для защиты гидросферы в районах нефтедобычи, близкой к крупным рекам, перспективными решениями могут стать разработка и строительство резервуаров фильтрации воды, наполненные АУ объемами, равными поверхностному стоку реки глубиной 2–5 см. После сбора нефти боками ее остатки будут все равно находиться на поверхности воды. Так, откачка верхнего слоя воды через фильтрующие резервуары с АУ позволит минимизировать ущерб биосфере рек и озер.

Объем потребления АУ в этой сфере составит 500 т в год.

Транспортировка нефти и защита трубопроводов от поражения сорной растительностью за счет гербицидов. Известно, что одной из причин разрыва заглубленных нефтяных



Рис. 1 — Внешний вид активированных углей (дробленый сорбент)

трубопроводов является повреждение их корневой системой растений. Для предотвращения этого поверхность трасс нефтепроводов обрабатывают гербицидами. Однако эта технология защиты трубопроводов имеет и отрицательные последствия, обусловленные тем, что гербициды мигрируют с дождевыми и грунтовыми водами на расстояние до 200 м от трассы нефтепровода. Это приводит к поражению деревьев в лесной зоне, а в зоне сельских хозяйств к угнетению посевов. Применение АУ позволяет, с одной стороны, закрепить гербициды на трассе нефтепроводов, не допуская их попадания в сопредельные территории литосферы, а, с другой стороны, обеспечивает его пролонгированное действие в течение нескольких лет, снижая кратность обработок.

Объем потребления АУ в этой сфере составит 600 т в год.

Заливка нефти в танкеры. При заливке нефти в танкеры происходит испарение легких углеводородов типа C_3 - C_5 , что приводит к загрязнению атмосферы. Известны решения, когда пары углеводородов отсасываются и подаются на установку рекуперации, где они утилизируются. С другой стороны, после отработки своего ресурса активный уголь с установок рекуперации (а это около 150 т/год) вывозится на свалку и заменяется свежим, что ведет к дополнительному загрязнению литосферы. Рациональным было бы осуществлять его реактивацию и повторно использовать.

Объем потребления АУ в этой сфере составит 800 т в год.

Рекуперация паров растворителей в нефтехимических производствах. Потери и выбросы растворителей в начале 1990-х гг. оценивались в 600–800 тыс. т в год. Учитывая, что динамика развития нефтехимии в Российской Федерации не снижалась [5], то и выбросы растворителей остались на прежнем уровне. В большинстве случаев концентрация паров растворителей в отходящих газах низкая (несколько г в 1 м^3), что предопределяет в большинстве случаев исключительность выбора адсорбционного метода их рекуперации с использованием активных углей.

Объем потребления АУ в этой сфере составит 4000 т в год.

Санитарная очистка воздуха в нефтехимических производствах. Обширный круг технологий санитарной углеадсорбционной очистки включает, в частности, процессы улавливания из воздуха аммиака, хлора, сероуглерода, диоксида серы, сероводорода, ртути, углеводородов, органических и хлорорганических растворителей низкой концентрации ($\leq 1\text{ г/м}^3$) и решается с помощью активных углей, катализаторов и химпоглотителей на их основе. Процессы санитарной очистки можно разделить на следующие основные направления: обессеривание газов, удаление радиоактивных газов и адсорбция вредных и дурнопахнущих веществ. Эти процессы достаточно хорошо описаны в работах [7, 8].

Объем потребления АУ в этой сфере составит 2000 т в год.

Очистка сточных вод на предприятиях по переработке нефти и нефтехимии. Сточные воды, пожалуй, наносят самый видимый ущерб окружающей среде. Полагают, что для обеспечения ПДК загрязняющих веществ в сбрасываемых сточных водах путем их разбавления необходимо около 1/3 всего



Рис. 2 — Активный сорбент, изготовлен из активированного угля

мирового запаса пресной воды. Поэтому уже в начале 1980-х гг. в нашей стране стали уделять особое внимание этому аспекту защиты биосферы.

Обычно наиболее эффективна сорбционная очистка низкоконцентрированных по целевым компонентам стоков, когда требуемого качества очищаемой воды достигают применением минимального количества сорбента. В пользу экономичности сорбционной очистки стоков свидетельствуют, в частности, результаты сопоставительной оценки американскими специалистами возможности получения 500 тыс. м^3 в сутки чистой воды в районе Южной Калифорнии с использованием установки опреснения морской воды с ядерным реактором и путем глубокой сорбционной очистки имеющихся сточных вод. Оказалось, что в первом случае себестоимость воды в 1,8 раза выше, а строительные затраты в 7,5 раза больше [9].

С учетом изложенного, следует считать, что работы по созданию оборотных водных циклов и замкнутых систем водоснабжения и канализации, базирующиеся на очистке и обезвреживании сточных вод с применением сорбции, наиболее предпочтительны и перспективны для предприятий нефтепереработки и нефтехимии.

Для процессов сорбционной очистки сточных вод могут быть использованы как зерновые, так и порошковые активные угли.

Объем потребления АУ в этой сфере составит 4000 т в год.

Рафинирование жидких продуктов нефтехимии и переработки нефти. В производствах данной направленности обычно применяют порошковые активные угли с размером частиц менее 100 мкм, вводя их в технологические растворы с целью осветления последних за счет адсорбции различных органических примесей и продуктов осмоления в порах адсорбентов [2].

Специфичным здесь является применение порошкового активного угля в

производстве пластификаторов, используемых для получения синтетических материалов, в том числе материалов, обладающих сильным блеском. Некоторое количество активного угля добавляют в сырьё уже в процессе синтеза продукта, однако основное его количество идет на осветление готового продукта. На базе таких материалов производят высококачественные игрушки, спортивную обувь и многое другое.

Объем потребления АУ в этой области составит 2000 т в год.

Применение фильтрующих противоголозов и респираторов. Производство противоголозов, респираторов и средств коллективной защиты людей невозможно без высококачественных активных углей и сорбционных материалов на их основе: катализаторов и химических поглотителей. Эффективное функционирование многих важных производств в России невозможно без этого аспекта углеадсорбционных технологий. Вся система защиты населения от техногенных катастроф базируется на применении индивидуальных средств защиты фильтрующего типа на основе АУ.

Объем потребления АУ в этой области составит 500 т в год.

Перспективы возрождения отечественного производства активных углей

Общий объем производства АУ в мире составляет сегодня 1 млн 250 тыс. т в год и характеризуется устойчивым ростом 5% годовых. Максимальная производительность по активным углям 4-х основных предприятий СССР достигала 40 тыс. т в год (1989 г.). В настоящее время в РФ производится только 3 тыс. т в год на единственном оставшемся заводе. Около 25–30 тыс. т в год закупается импортных АУ (США, Голландия, Франция, Китай и др.). Говоря об уровне экологии и экономики страны, следует обратить внимание на удельное производство АУ, которое в США, Японии, Западной Европе находится на

уровне 0,5 кг/чел. в год. В России в настоящее время этот показатель равен 0,02 кг/чел. в год. Т.е. наша экология, особенно питьевое водоснабжение, в 25 раз хуже мирового уровня. Исходя из вышесказанного, нашей стране нужно производить не менее 70 тыс. т активных углей в год для устойчивого развития экономики и создания высокого качества жизни населения [10].

Итоги

Исходя из вышеизложенного, нефтяной и нефтехимической отрасли России требуется около 14 500 т в год активных углей различных марок. Это очевидно составляет около 20% общей потребности нашей страны в АУ и почти 50% от доли импортируемых углеродных адсорбентов.

Выводы

Таким образом, скорейшая организация новых производств АУ в Российской Федерации на базе отечественного каменноугольного сырья (прежде всего, Кузбасса), безусловно, даст мощный толчок развитию производительных сил и обеспечению эффективной

защиты окружающей среды, что в полной мере укладывается в концепцию устойчивого развития и создания высокого качества жизни людей.

Список литературы

1. Мухин В.М., Тарасов А.В., Клушин В.Н. Активные угли России. М.: Металлургия, 2000. 352 с.
2. Мухин В.М., Клушин В.Н. Производство и применение углеродных адсорбентов. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012. 307 с.
3. Спиридонов Ю.Я., Мухин В.М., Воропаева Н.Л., Богданович Н.И. Углеадсорбционная детоксикация почв, загрязненных остатками гербицидов. Материалы Международной научно-практической конференции «Современные проблемы гербологии и оздоровления почв». РАН-ФБГНУ ВНИИ фитопатологии, 2016. С. 336–341
4. Патент РФ № 2077490. Фильтры для очистки питьевой воды в полевых условиях. Заявл. 29.08.1995. Опубл. 20.04.1997

5. Аминев С.Х. Основные показатели работ химического комплекса России за январь–декабрь 2014 г. // Вестник химической промышленности. 2015. № 1 (82). С. 10–19.
6. Гурьянов В.В., Мухин В.М., Курилкин А.А. Разработка беззолых высокопрочных сферических углеродных носителей катализаторов // Катализ в промышленности. 2012. № 2. С. 41–48.
7. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1976, 511 с.
8. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение. Под редакцией Т.Г. Плаченова, С.Д. Колосенцева. Л.: Химия, 1984. 215 с.
9. Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды. Л.: Химия, 1982. 168 с.
10. Мухин В.М., Курилкин А.А., Лексюкова К.В. и др. Место активных углей в экологии и экономике и новые технологии их производства. Сорбционные и хроматографические процессы. 2016. Т. 16. № 3. С. 346–353

ENGLISH

ECOLOGY

Ways of solution the environmental problems in the oil sector

UDC 504.06

Author:

Viktor M. Mukhin — Sc.D., professor¹, head of the laboratory²; victormukhin@yandex.ru

¹Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

²JSC “ENPO “Neorganika”, Electrostal, Russian Federation

Abstract

The paper presented application of active carbons, carbon and sorption technologies based on them to solve environmental problems in the production, transportation and processing of oil. Also were forecasted the demands in the active carbons for petroleum and petrochemical industries of the Russian economy.

Results

Based on the above, the oil and petrochemical

industry in Russia requires about 14 500 tonnes a year of active coal of various grades. This obviously is about 20% of the total needs of our country in the active carbons, and almost 50% of the proportion of imported carbon adsorbents.

Conclusions

Thus, the prompt establishment of new industries activated carbons in the Russian Federation on the basis of domestic coal

material (primarily the Kuzbass), definitely will give a powerful impetus to the development of the productive forces and to ensure the effective protection of the environment, which fully fits into the concept of sustainable development and the creation of high quality of life.

Keywords

activated carbons, ecology, oil and oil products, environmental protection, carbon and sorption technologies

References

1. Mukhin V.M., Tarasov A.V., Klushin V.N. *Aktivnye ugli Rossii* [Active carbons of Russia]. Moscow: *Metallurgiya*, 2000, 352 p.
2. Mukhin V.M., Klushin V.N. *Proizvodstvo i primeneniye ugleodnykh adsorbentov* [Production and application of carbon sorbents]. Moscow: Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, 2012, 307 p.
3. Spiridonov Yu.Ya., Mukhin V.M., Voropaeva N.L., Bogdanovich N.I. *Ugleadsorbtsionnaya detoksikatsiya pochv, zagryaznennykh ostatkami gerbitsidov* [Carbon and sorption detoxification of soils contaminated with residues of herbicides]. Materials of International scientific-practical conference “Modern problems of herbology and soil improvement.” RAN-FBGNU Institute of Phytopathology, 2016, pp. 336–34.
4. Patent RF № 2077490. *Fil'try dlya ochestki pit'evoy vodi v polevykh usloviyakh* [Filters for drinking water purification in the field conditions]. Declared 29.08.1995. Published 20.04.1997
5. Aminev S.Kh. *Osnovnye pokazateli rabot khimicheskogo kompleksa Rossii za yanvar'–dekabr' 2014 g.* [Key performance indicators of Russian chemical complex in January–December 2014]. *Vestnik khimicheskoy promyshlennosti*, 2015, issue 1 (82), pp. 10–19.
6. Gur'yanov V.V., Mukhin V.M., Kurilkin A.A. *Razrabotka bezzol'nykh vysokoprochnykh sfericheskikh ugleodnykh nositeley katalizatorov* [Developing ash-free high-strength spherical carbon catalyst supports]. *Catalysis in Industry*, 2013, Vol. 5, issue 2, pp. 156–163.
7. Kel'tsev N.V. *Osnovy adsorbtsionnoy tekhniki* [Fundamentals of adsorption technology]. Moscow: *Khimiya*, 1976, 511 p.
8. Kinle Kh., Bader E. *Aktivnye ugli i ikh promyshlennoe primeneniye* [Active coals and their industrial application]. Ed. by T.G. Plachenova, S.D. Kolosentseva. Leningrad: *Khimiya*, 1984, 215 p.
9. Smirnov A.D. *Sorbtsionnaya ochestka vody* [Sorption water treatment]. Leningrad: *Khimiya*, 1982, 168 p.
10. Mukhin V.M., Kurilkin A.A., Leksyukova K.V. i dr. *Mesto aktivnykh ugley v ekologii i ekonomike i novye tekhnologii ikh proizvodstva* [Place of activated carbons place in the environment and the economy and new technologies for their production]. *Sorbtsionnye i Khromatograficheskie Protssy*, 2016, Vol. 16, issue 3, pp. 346–353.