

# Получение сажи как один из способов утилизации ПНГ

**Е.А. Васильева**

инженер 2 категории отдела переработки газа и конденсата<sup>1</sup>  
E.Vasileva@vunipigaz.ru

**О.А. Калименова**

кандидат технических наук, старший научный сотрудник отдела переработки газа и конденсата<sup>1</sup>

**Г.Ф. Мурзакаева**

старший научный сотрудник отдела переработки газа и конденсата<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ООО «ВолгоУралНИПИгаз», Оренбург, Россия

**В статье освещены вопросы, касающиеся утилизации попутного нефтяного газа. Представлены наиболее актуальные пути утилизации. Как один из путей представлен способ получения сажи из попутного нефтяного газа.**

## Материалы и методы

Предложены технические решения утилизации ПНГ на месторождениях. Представлена технологическая схема процесса получения сажи и соляной кислоты из ПНГ.

## Ключевые слова

попутный нефтяной газ, утилизация, сажа

В настоящее время наиболее актуальной проблемой нефтегазодобывающей отрасли является утилизация попутного нефтяного газа (далее ПНГ). Постановление Правительства России №7 от 2009 года устанавливает целевой показатель сжигания ПНГ на факельных установках на 2012 год и последующие годы в размере не более 5% от объема добытого ПНГ. Таким образом, нефтяники вынуждены искать пути утилизации ПНГ в кратчайшие сроки, иначе рискуют остаться без лицензии на добычу нефти или им придется увеличить себестоимость добычи примерно на 45 долларов США с каждой тонны, в связи с увеличением штрафов за неисполнение. Те из немногих предприятий, которые уже приступили к реализации проектов по утилизации ПНГ, в основном используют его для собственных нужд в качестве тепловой и электроэнергии.

Эффективному использованию ПНГ мешают трудности, связанные с неподготовленностью инфраструктуры для общего сбора, подготовки и переработки, отсутствием потребителя на местах. В этом случае ПНГ просто сжигается на факелах. При сжигании ПНГ происходят потери ценного углеводородного сырья, и наносится серьезный ущерб окружающей среде, влияющий на усугубление парникового эффекта в атмосфере.

Согласно сводному реестру факельных установок нефтегазодобывающих предприятий по субъектам Российской Федерации общее количество факельных установок (свечей рассеивания) составляет 1833 шт. из них только 901 шт. оснащены замерными счетчиками. Простые средства измерения для учета используемых (сжигаемых) объемов ПНГ стоят от 15 000 руб. за штуку, а учитывающие объем добычи мультифазные ультразвуковые с точностью измерения до 2–3% и возможностью передачи данных в режиме «on-line» стоят значительно дороже. По мнению нефтяников, дорогие приборы сделают «золотым» процесс добычи нефти в России.

В 2010 году наибольшие объемы ПНГ добыли Сургутнефтегаз, Роснефть, ТНК-ВР. Наиболее высокого уровня использования достигли Сургутнефтегаз (95,9%), Татнефть (94,7%), ТНК-ВР (84,6%). Самые низкие показатели использования имеют ОАО «Газпромнефть» (55,2%), АО НК «Роснефть» (56,2%) и АО НК «РуссНефть» (70%).

Возможные пути использования ПНГ:

- выработка собственной электроэнергии;
- выработка тепловой энергии;
- получение кинетической энергии (двигатели насосных станций на смешанном топливе);
- переработка в синтез-газ;
- получение метанола;
- переработка в жидкие углеводороды;
- переработка на газоперерабатывающих заводах или на мини ГПЗ с целью производства продукции с высокой добавленной стоимостью;
- применение мембранных технологий и молекулярных сит. Топливная составляющая выделяется пропусканием

нефтяных газов через специальные блоки, заполненные плёнкой и селективным материалом;

- применение низкотемпературной сепарации;
- закачка в недра для повышения пластового давления;
- подача в магистральные трубопроводы;
- закачка во временные подземные хранилища.

Также как один из способов утилизации ПНГ можно рассмотреть получение сажи. Объем сажи, выбрасываемой при сжигании попутного газа, оценивается приблизительно в полмиллиона тонн в год!

Сажа — высокодисперсный продукт термического или термоокислительного разложения углеводородов, содержащихся в природных и промышленных газах, а также в нефтяных и каменноугольных маслах. Плотность вещества составляет 1,76–1,95 г/см<sup>3</sup>.

Сажа используется в основном в производстве резинотехнических изделий, на которое приходится более 90% суммарного спроса на это сырье. На изготовление шин в 2005 г. пошло 68% всей потребленной сажи на прочие резиновые изделия — 24%. Среди других сфер использования крупнейшей является применение сажи в качестве красителя и добавки к пластмассам, затем следует производство чернил и красок. Наиболее высокими темпами в мире растет использование сажи в производстве изделий из пластмасс для повышения их прочности и стойкости к ультрафиолетовому облучению, в множительной и копировальной технике. Важными областями использования сажи являются также строительство и производство потребительских товаров. Способность сажи поглощать ультрафиолетовые лучи позволила использовать ее для изготовления печатных красок, лакокрасочных покрытий, пластмассовой пленки, труб, кабеля, клеящих веществ.

Сажу классифицируют, как правило, по следующим признакам: по способу получения (печной, канальный и термический); по виду сырья, из которого ее вырабатывают (каменноугольная смола, жидкие УГВ в различном виде, природный газ); по величине удельной поверхности; по степени структурности. Также указывают для какой отрасли промышленности предназначена сажа — для резинотехнической, полиграфической, для производства твердых сплавов и т.д. Область дальнейшего применения сажи определяется по размерам частиц и удельной поверхности.

Средняя цена на сажу в России в зависимости от марки составляет 28000–59000 руб/тону.

При производстве сажи в качестве сырья могут быть использованы как природные так и попутные нефтяные газы. К стандартности сырья, применяемого для получения сажи, предъявляют строгие требования. В производстве сажи желательно применять сырье с коэффициентом ароматизованности не менее 200. Относительная плотность сырья должна быть не менее 1,03, показатель преломления не ниже 1,60, коксумость не более

2,0%, содержание серы не более 2,0%, содержание натрия и калия в сырье не должно превышать 10 и 1 г/т сырья.

Основным материалом, из которого образуется сажа, является циклическая часть содержащихся в сырье ароматических углеводородов. Выход сажи из парафиновых углеводородов и боковых цепей ароматических углеводородов незначителен. Только при термическом разложении без доступа воздуха выход сажи из парафиновых углеводородов может достигнуть 90–95% от количества углерода, содержащегося в сырье. Склонность сырья образовывать кокс оценивают показателем «коксуемость сырья». Перед использованием сырье фильтруют в специальных фильтрах, при этом удаляются частицы размером более 150 мкм.

Боле мелкие частицы поступают в зону образования сажи и, увеличиваясь в размерах за счет отложения слоя углерода на их поверхности, засоряют товарный продукт. Поэтому сырье тем лучше, чем меньше в нем механических примесей. В таблице 1 для сравнения приведен состав ПНГ, применяемого в качестве сырья для производства сажи и состав природного газа.

Основной составляющей ПНГ является метан 20–85%, также туда входят этан и пропан до 40%. Наряду с углеводородами в ПНГ содержатся: азот, сероводород, двуокись углерода и водяные пары.

Иногда для изменения свойств сажи в сырье вводят добавки в количестве нескольких процентов. В качестве добавок применяют галоидсодержащие, кремнийорганические и металлоорганические соединения.

Промышленные способы производства сажи основаны на разложении углеводородов под действием высокой температуры. Образование сажи в одних случаях происходит в пламени горящего сырья при ограниченном доступе воздуха, в других — при термическом разложении сырья в отсутствие воздуха. Некоторые виды сажи получают, извлекая ее из продуктов синтеза ацетилена из метана. Каждый из этих способов получения сажи имеет разновидности.

Печные сажи из ПНГ можно вырабатывать

в цилиндрических горизонтальных реакторах, футерованных огнеупорным кирпичом. Внутренний диаметр средней части реактора (сужения) меньше диаметров передней и задней части. К передней части реактора, камере горения 3, пристроена камера 2, в которую вмонтировано горелочное устройство и трубопровод подачи воздуха. В камере горения создаются вращающиеся потоки горящего при недостатке подачи воздуха (рис. 1) природного газа. Полученные в процессе сажи и газообразные продукты через сужение 4 переходят в камеру реакции 5, где завершается образование сажи. Из камеры реакции саже — газовая смесь переходит в боров 6, откуда подается в установки охлаждения и улавливания сажи. Наряду с ПНГ можно применять и жидкое сырье. При использовании жидкого сырья увеличивается производительность реакторов. Жидкое сырье подается форсунками в тот же патрубок горелочного устройства, через который в реактор поступает газ. Скорость саже — газовой смеси в различных участках реактора при получении печных саж (в м/сек) (таб.2).

Образовавшаяся в реакторах сажи и газообразные продукты процесса имеют температуру 1200–1400°C, поэтому для предотвращения вторичных процессов саже — газовую смесь охлаждают до температуры 700–750°C. Охлаждение осуществляется впрыскиванием в саже — газовую смесь воды, в результате испарения которой эта смесь быстро охлаждается до необходимой температуры. Выделение сажи из саже — газовой смеси происходит в стальной аппаратуре. Такая аппаратура может работать при температуре, не превышающей 250–300°C. Поэтому саже — газовую смесь до подачи в аппараты для извлечения сажи необходимо охлаждать до этой температуры. Саже — газовая смесь охлаждается в испарительных холодильниках смешения или в поверхностных теплообменниках.

На рис. 2 изображена технологическая схема производства печной сажи. Очищенный от механических примесей, воды, нефти и сероводорода ПНГ поступает в печь 1 (реактор), куда воздуходувкой 2 подают воздух. Сажа вместе с газами, образовавшимися при

горении, по трубопроводу 3, называемому «активатором», направляется в холодильник 4, где охлаждается в результате испарения воды, впрыскиваемой форсунками. Из холодильника сажа и газы поступают в электрофильтр 5 для выделения сажи. Затем с помощью шнека 6 и элеватора 7 сажа направляется в сепаратор 8 цеха обработки, где из нее удаляются посторонние включения, и далее на гранулирование в барабан 9.

На рисунке 3 изображен способ получения сажи и соляной кислоты из попутного нефтяного газа (Патент РФ №2239644). Вместо подачи на факел ПНГ из сепараторов установка подготовки нефти и хлор по отдельным трубопроводам, снабженным электронагревателями, направляются к месту их реагирования в изолированное от внешней среды (реакционное) пространство.

Реакционное пространство представляет собой емкость в виде цилиндра, внутри которой находится воспламенитель. На выходе емкость заканчивается гибким шлангом, конец которого опущен в воду, заполняющую другую замкнутую емкость.

Смешение ПНГ и хлора происходит на входе в реакционное пространство. Турбулизацию потока создают вращающимися осевыми турбулизаторами. Предварительно нагретую и турбулизованную смесь воспламеняют с помощью воспламенителя при температуре выше 1430°C.

Из выходящего гибкого шланга, опущенного в воду, поступает HCl в газообразном виде и растворяется в воде до нужной концентрации.

Таким образом, в результате утилизации ПНГ получают сажу и соляную кислоту. Выход сажи составляет до 80–90% от теоретического. Удельная поверхность сажи 250 м<sup>2</sup>/г.

Данный способ реализован на нефтяном месторождении, расположенном на крайнем Севере и имеющем малые запасы нефти. Работает одна скважина с дебитом Q=4 т/сут. В нефти имеется газ. Газовый фактор составляет G=18 м<sup>3</sup>/т.

Для осуществления способа большое значение имеет предварительный нагрев реагирующих компонентов. Передаваемая при

Месторождение	Плотность при 20°C, кг/м <sup>3</sup>	Содержание серы, % масс.	Фракционный состав, °C				Групповой химический состав углеводородов, % масс.			
			н.к	10% об.	50% об.	90% об.	к.к.	ароматические	нафтеновые	парафиновые
Оренбургское	715,0	1,18	25	43	95	190	197	16	25,0	59,0
Уренгойское	746,0	0,01	30	75	141	290	360	1÷10	20÷60	25÷60
Вуктыльское	750,0	0,04	47	68	141	303	344	15	25,0	60
Астраханское	806	1,37	58	98	183	320	360	34	30	36
Медвежье	—	—	210	233	254	296	360	—	—	—

Таб. 1 — Состав ПНГ некоторых месторождений России

	При работе на газе с добавкой и попутном газе	При работе на газе с добавкой жидкого сырья
Камера горения	7–9	6–7
Суженная часть реактора	40–50	25–30
Камера реакции	7–9	10–11
Боров	14–18	12–13

Таб. 2 — Скорость саже-газовой смеси в различных участках реактора

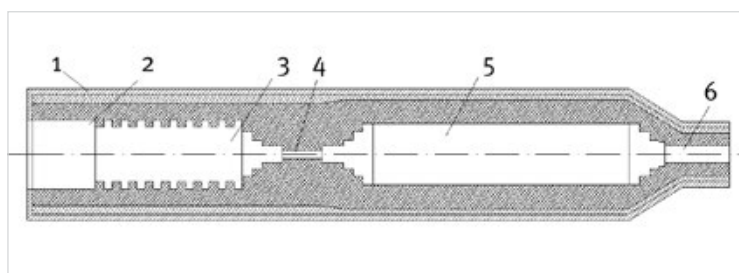


Рис. 1 — Реактор для получения печных саж из ПНГ

предварительном подогреве теплота прибавляется к теплоте экзотермической реакции, благодаря чему происходит повышение температуры сжигания.

### Итоги

Предложен способ получения сажи из попутного нефтяного газа, позволяющий эффективно использовать природные ресурсы

и решить проблемы загрязнения окружающей среды.

### Выводы

Способ может быть использован для утилизации ПНГ месторождений Оренбургской области. Как известно нефть этих месторождений является высокосернистой, что дополнительно требует очистки от сернистых

соединений. Поэтому ПНГ предварительно необходимо очистить от  $H_2S$ .

### Список использованной литературы

1. Коваль В.А., Фатихов В.А. Космические технологии утилизации попутного газа // Газовая промышленность. 2011. №4. С. 76–78.
2. Скобелина В.П., Трemasова И.С. Роль государственного регулирования в решении проблемы использования попутного нефтяного газа в России // Нефть, газ и бизнес. 2011. №12. С. 9–15.
3. Ечевский Г. Получение ароматических углеводородов из ПНГ и других легких фракций // Нефтегазовые технологии. 2012. №4. С. 92–96.
4. Величко В.В. Блочная установка для получения смеси пропана-бутана технической из попутного нефтяного газа // Нефтепромысловое дело. 2010. №12. С. 53–55.
5. Зуев В.П., Михайлов В.В. Производство сажи. М.: Химия, 1970.
6. Мухаметова Э.М., Калименова О.А., Васильева Е.А. Научно-исследовательский отчет – Проблемы и перспективы использования попутного нефтяного газа ООО «ВолгоУралНИПИгаз», 2012. С. 1–62.

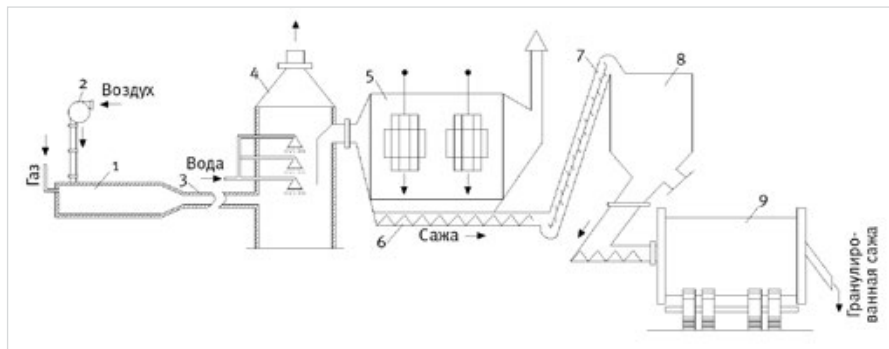


Рис. 2 — Технологическая схема производства печной сажи

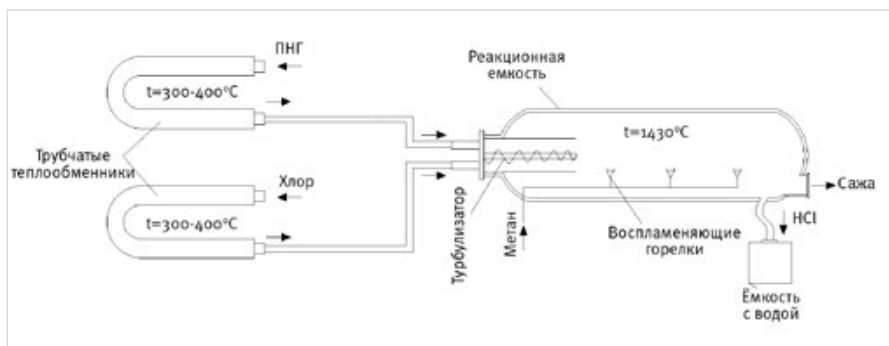


Рис. 3 — Получение сажи и соляной кислоты

ENGLISH

GAS INDUSTRY

## Production of technical carbon as one of the methods for APG recycling

UDC 665.612.2

### Authors:

**Ekaterina A. Vasileva** — engineer of the 2-nd category<sup>1</sup>; [EVasileva@vunipigaz.ru](mailto:EVasileva@vunipigaz.ru)

**Olga A. Kalimeneva** — Ph.D., senior researcher of the department for gas and condensate processing<sup>1</sup>

**Galiya F. Murzakaeva** — senior researcher of the department for gas and condensate processing<sup>1</sup>

<sup>1</sup>VolgoUralNIPiGas, Orenburg, Russian Federation

### Abstract

The article covers the points of oil-associated gas recycling. The latest ways for oil-associated gas recycling are presented. As one of the way for recycling is presented a method of technical carbon production from oil-associated gas.

### Materials and methods

Engineering solutions for APG recycling at the

fields are suggested. Process flow diagram for technical carbon and hydrochloric acid production are presented.

### Results

A method of technical carbon production from oil-associated gas is suggested, and that gives an option to use effectively mineral resources and to solve environmental contamination problems.

### Conclusions

The method could be used for APG recycling at the fields of the Orenburg region. It is known that oil produced from those fields is sour, and additional sour treatment is required. By that reason  $H_2S$  should be preliminary recovered from APG.

### Keywords

oil-associated gas, recycling, technical carbon

### References

1. Koval V.A., Fatikhov V.A. *Kosmicheskie tekhnologii utilizatsii poputnogo gaza* [Space-based processing technologies for APG recycling]. *Газовая промышленность*, 2011, issue 4, pp. 76–78
2. Skobelina V.P., Tremasova I.S. *Rol' gosudarstvennogo regulirovaniya v reshenii problemy ispol'zovaniya poputnogo neflyanogo gaza v Rossii* [Role of state regulation in solving of APG use in Russia]. *Oil, gas and business*, 2011, issue 12, pp. 9–15.
3. Echevsky G. *Poluchenie aromaticheskikh uglevodorodov iz PNG i drugikh legkikh fraktsiy* [Production of aromatics from APG and other light ends]. *Oil and gas technologies*, 2012, issue 4, pp. 92–96.
4. Velichko V.V. *Blochnaya ustanovka dlya polucheniya smesi propana — butana tekhnicheskoy iz poputnogo neflyanogo gaza* [A package plant for production mixture of propane — commercial butane from APG]. *Neftpromyslovoe delo*, 2010, issue 12, pp. 53–55
5. Zuev V.P., Mikhaylov V.V. *Proizvodstvo sazhi* [Production of technical carbon]. Moscow: *Khimiya*, 1970.
6. Mukhametova E.M., Kalimeneva O.A., Vasileva E.A. *Research report — Nauchno-issledovatel'skiy otchet — Problemy i perspektivy ispol'zovaniya poputnogo neflyanogo gaza* [Problems and prospects of APG use]. *VolgoUralNIPiGas*, 2012, pp. 1–62.