

<https://doi.org/10.3176/oil.1991.1.06>

УДК 622.276.5 : 558.984

М. И. СТАРШОВ, И. М. СТАРШОВ

СЕЛЕКТИВНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ ПРИРОДНЫХ БИТУМОВ

M. STARSHOV, I. STARSHOV

SELECTIVE EXTRACTION OF NATURAL BITUMEN

В работах по экстракции природных битумов (далее по тексту — битум) органическими растворителями [1—6] разработаны технологические основы процесса и предложены растворители, обеспечивающие максимальное извлечение органической части.

При обработке битумоносных пород растворителями вместе с органической частью извлекаются соединения ванадия и никеля, присутствие которых отрицательно сказывается на процессе дальнейшей переработки битума. Эти металлы «отравляют» дорогостоящие катализаторы, используемые при каталитическом крекинге тяжелых нефтепродуктов. Кроме того, V, содержащийся в товарных нефтепродуктах, вызывает ванадиевую коррозию эксплуатируемого оборудования. Если суммарное содержание V и Ni в сырье для вторичной нефтепереработки превышает 0,005 %, его подвергают глубокой деметаллизации [7] — процессу каталитическому, а значит, энергоемкому и дорогостоящему.

В публикуемой статье предлагается упрощенная технология экстракции битума и содержащихся в нем V и Ni органическими растворителями — в две стадии: вначале извлечение битума с суммарным содержанием V и Ni не более 0,005 %, а затем — остального. Такая технология позволяет, во-первых, исключить деметаллизацию битума 1-й стадии экстракции и, во-вторых, получать на 2-й стадии «концентрат» микроэлементов и продукт, состоящий в основном из смол и асфальтенов.

Эффективность предлагаемой технологии проверена в лабораторных условиях. Навеску битума помещали в емкость, снабженную мешалкой, и заливали растворителем при выбранном соотношении порода-растворитель. Экстракцию проводили при 20 °C и нормальном давлении. Смесь перемешивали в течение 15 мин со скоростью 400 об/мин и отстаивали. Экстракт отделяли от минеральной части (песчаника) фильтрацией или центрифугированием, после чего ее просушивали, чтобы удалить оставшийся растворитель, снова заливали растворителем и повторяли процесс.

На 1-й стадии в качестве растворителя можно использовать прямогонные бензиновые и керосиновые фракции, различные дистилляты и конденсаты, на 2-й — отходы и побочные продукты производства ароматических и галогенуглеводородов, то есть дешевые и доступные реагенты.

На каждой стадии долю извлеченного битума рассчитывали в процентах от его первоначального содержания после экстракции породы в аппарате Сокслета. Содержание V и Ni определяли эмиссионной спектроскопией [8].

Опыты проводили с битумоносными породами Мордово-Кармальского и Шугуровского месторождений, имеющими следующие показатели, %: мордово-кармальские — битум 8,85; V 0,035; Ni 0,005; шугуровские — битум 7,2; V 0,0462; Ni 0,0062.

Мордово-Кармальские битумоносные породы. На 1-й стадии в качестве растворителя использовали прямогонную фракцию арлано-чекмагушской нефти (пределы выкипания 42—169 °С). Суммарное содержание V и Ni в извлеченном битуме достигло предельно-допустимого уровня при соотношении порода-растворитель 1 : 1 (таблица), что сделало нецелесообразным дальнейшее увеличение относительного количества растворителя.

На 2-й стадии песчаник с остаточной битумонасыщенностью 3,07 % (по массе) экстрагировали этилбензольной фракцией (ЭБФ) при аналогичных параметрах процесса. Варьировали только соотношение порода—растворитель. Максимальное извлечение оставшегося в породе битума и максимальное концентрирование V и Ni было достигнуто при соотношении 1 : 2,0.

Шугуровские битумоносные породы. На 1-й стадии в качестве растворителя использовали дистиллят тихоновской УКПН (пределы выки-

Результаты экстракции Results of Extraction

Соотношение порода— —растворитель	Извлечение битума	Содержание металлов в извлеченном битуме			
		V		Ni	
		1 · 10 ³	% от общего содержания	1 · 10 ¹	% от общего содержания
Мордово-Кармальское месторождение					
1-я стадия экстракции* ¹					
1 : 0,5	35,2	1,8	5,1	4	8
1 : 1,0	65,3	4,4	12,6	8	16
2-я стадия* ²					
1 : 0,5	40,1	12,5	35,7	17	34
1 : 1,0	61,3	16,6	47,4	23	46
1 : 1,5	82,5	20,5	58,6	28	56
1 : 2,0	93,5	24,9	71,1	34	68
1 : 2,5	94,6	25,1	71,7	35	70
1 : 3,0	94,9	25,2	71,9	35	70
Шугуровское месторождение					
1-я стадия экстракции* ³					
1 : 0,5	32,1	2,0	4,3	5	8
1 : 1,0	67,5	4,1	8,8	8	13
2-я стадия* ⁴					
1 : 0,5	42,0	15,0	32,5	20	33
1 : 1,0	59,7	21,3	46,1	27	44
1 : 1,5	81,3	26,4	57,2	35	57
1 : 2,0	92,1	32,7	70,8	42	68
1 : 2,5	93,2	32,8	70,9	43	69
1 : 3,0	93,3	33,0	71,0	43	69
1-я стадия экстракции* ⁵					
1 : 0,5	20,5	1,8	3,9	4	6
1 : 1,0	35,7	4,2	9,1	7	11
2-я стадия* ⁶					
1 : 0,5	42,3	19,4	42,1	24	38
1 : 1,0	73,1	23,7	51,3	29	46
1 : 1,5	93,2	28,8	62,4	33	54
1 : 2,0	95,2	33,3	72,2	40	65
1 : 2,5	95,7	33,7	73,1	42	68
1 : 3,0	95,8	33,8	73,2	43	69

*¹ — прямогонная фракция арлано-чекмагушской нефти; *² — ЭБФ, *³ — дистиллят тихоновской УКПН, *⁴ — ВВФ, *⁵ — бензол, *⁶ — четыреххлористый углерод.

пания 50—162 °С), на 2-й — бутилбензольную фракцию (ББФ) (ТУ 38-10297-78). На 1-й стадии максимально-допустимое содержание V и Ni в битуме было отмечено при соотношении порода—растворитель 1 : 1, на 2-й оптимальным было соотношение 1 : 2,0. При использовании в качестве растворителей бензола (1-я стадия) и четыреххлористого углерода результаты были аналогичными (таблица).

Преимущества предлагаемой технологии следующие. Нефтепродукт, извлеченный на 1-й стадии, пригоден для дальнейшей переработки путем каталитического крекинга без предварительной деметаллизации, что экономит время и сокращает затраты. Из полученного на 2-й стадии концентрата смолисто-асфальтеновых веществ и металлов можно извлекать V и Ni известными способами в промышленном масштабе, а остаток можно использовать в производстве кровельных и дорожно-строительных битумов. Следует отметить, что энергетические затраты при двухстадийной экстракции практически те же, что и в случае одностадийного процесса при аналогичной степени извлечения битума.

Для предлагаемой технологии тип породы и растворителя несуществен. Важно лишь ограничение на 1-й стадии суммарного содержания V и Ni в извлеченном битуме до 0,005 %. Для этого в каждом конкретном случае опытным путем в лабораторных условиях для обеих стадий должно быть предварительно установлено соотношение порода—растворитель, зависящее от их типа.

Можно использовать и один растворитель — при условии что вначале извлекают нефтепродукт с суммарным содержанием V и Ni не более 0,005%, а затем — оставшийся продукт. Если доступны растворители с различной растворяющей способностью, то на 1-й стадии целесообразно использовать более селективные (например, прямогонные нефтяные фракции), а на 2-й — менее селективные (бензол, толуол, ксилолы, галогенуглеводороды), поскольку на 1-й стадии извлекаются в основном низкомолекулярные компоненты битума, а на 2-й — высокомолекулярные. Кроме того, растворитель с высокой растворяющей способностью может быть использован на обеих стадиях экстракции, что исключит сушку породы после 1-й стадии.

В настоящее время в Татарии известно около 350 битумоносных залежей [9] со средним содержанием битума 5—10 % и породами-битумоносителями песчаниками, песками, карбонатами и песчаниками со значительной (до 50 %) карбонатностью. Предлагаемая технология настолько универсальна, что сделает возможной переработку в наземных экстракционных комплексах любых битумоносных пород.

SUMMARY

The work performed in the field of natural bitumen extraction is aimed at maximum separation of organic phase. On treating bituminous rocks with solvents, the associated metals are extracted together with the organic phase and may further exert a negative effect on refining of natural bitumen.

The authors propose a simplified two-stage technique for the extraction of bitumen which enables to utilize V and Ni contained in the concentrate of the second stage extraction (Table).

At the first stage, native bitumen is extracted with the summary content of metals not exceeding 0.005 %. This allows to avoid demetallization of native bitumen and subject it to treatment by catalytic cracking. During this stage gasoline and kerosine fractions, different oil distillates and condensates can be used as solvents.

At the second stage, aromatic and haloid compounds bearing wastes and

by-products, i. e. cheap and nondeficient reagents, serve as solvents.

The technology was tested under laboratory conditions using Tatar bituminous sands. It is also possible to use one solvent only, however, on condition that at first the oil product with the summary metal content below 0.005 %, and then the remaining product is extracted. The proposed technology has proved so universal that it can be applied to refining any type of raw material to be found in the territory of the Tatar Republic, using surface extraction complexes.

ЛИТЕРАТУРА

1. Старшов И. М. и др. Оценка возможности комплексной переработки битуминозных песчаников месторождений Татарии // Нефт. хозяйство. 1976. № 11. С. 30—33.
2. Старшов М. И. и др. Извлечение высоковязких нефтей и природных битумов // Изв. вузов. Сер. Нефть и газ. 1980. № 5. С. 50—53.
3. Старшов М. И., Старшов И. М. Комплексная переработка битуминозных пород // Нефтебитуминозные породы: Перспективы использования (Мат. совещ. по комплексной перераб. и исп. нефтебитуминозных пород). Алма-Ата, 1982. С. 123—125.
4. Старшов М. И. Комплексная переработка битумоносных пород Татарии // Тр. ТатНИПИнефти. 1984. Вып. 54. С. 3—16.
5. Старшов М. И., Старшов И. М., Половняк В. К. Распределение ванадия и никеля при различных способах переработки битумоносных пород // Азерб. нефт. хозяйство. 1987. № 8. С. 48—50.
6. Старшов И. М. и др. Сравнительная оценка энергозатрат при извлечении природного битума из нефтебитуминозных пород // Нефтебитуминозные породы: Достижения и перспективы (Мат. 2-го Всесоюз. совещ. по комплексной перераб. и исп. нефтебитуминозных пород). Алма-Ата, 1988. С. 172—175.
7. Каличева Л. А. Каталитический крекинг нефтяных остатков // Схемы и процессы глубокой переработки нефтяных остатков. М., 1983. С. 61—74.
8. Орешникова Е. Г. Спектральный анализ. — М., 1982.
9. Закономерности размещения и условия формирования залежей нефти и газа Волго-Уральской области. Т. 3. Татарская АССР / Н. Г. Абдуллин и др. М., 1979.

Представил И. Эпик

Поступила в редакцию
05.03.90

Бугульминский комплексный отдел
«Природные битумы»
Всесоюзного нефтегазового
научно-исследовательского института
г. Бугульма

Presented by I. Öpik

Received 05.03.90

All-Union Research Institute
of Oil and Gas,
Department of Natural Bitumen
Bugulma