

ДОСЛІДЖЕННЯ ДЕЯКИХ РОЗЧИННИКІВ АСФАЛЬТО-СМОЛИСТО-ПАРАФІНОВИХ ВІДКЛАДЕНЬ ЗАВОДСЬКОГО ПОХОДЖЕННЯ

Український державний хіміко-технологічний університет
просп. Гагаріна, 8, Дніпропетровськ, Україна, 49005
E-mail: elena2000@bigmir.net

Досліджено процес розчинення зразків асфальто-смолисто-парафінових відкладень різних типів у бензинових фракціях, в окремих розчинниках бензолі, толуолі, н-гексані та їх композиціях залежно від температури. На основі кінетичних залежностей встановлено оптимальний термін для розчинення 80% осаду та рекомендовано тип розчинної композиції для цього типу асфальто-смолисто-парафінових відкладень.

Ключові слова: асфальто-смолисто-парафінові відкладення; розчинники.

Постановка проблеми

Однією з актуальних проблем, що виникають під час перероблення, транспортування та використання нафти та нафтопродуктів – їх здатність до утворення твердих відкладень асфальтенів, смол та парафінів (АСПВ). Нагромадження відкладень погіршує техніко-економічні показники обладнання: збільшується гідродинамічний опір трубопроводів до їх закупорення, зростає енергоспоживання.

Проблема боротьби з відкладенням парафінів є істотною науково-технічною проблемою, актуальність вирішення якої зростає. Це ставить ряд складних науково-технічних завдань у сенсі як розуміння механізму самих процесів, так і розроблення ефективних методів запобігання небажаним наслідкам, викликаних утворенням відкладень.

Формування осадів у трубопроводах, технологічному обладнанні, ємкостях зберігання нафти та нафтопродуктів є наслідком процесу утворення твердої парафінової суспензії за низьких температур і нагромадження АСПВ, зумовлених як міжмолекулярною взаємодією асфальтосмолистих речовин, так і конструктивними особливостями, а також технологічними режимами роботи обладнання, що сприяють осадженню асфальтосмолистих речовин унаслідок нестійкості вуглеводневої системи.

Відкладення в обладнанні являє собою складну суміш, яка включає в різних співвідношеннях парафіни, асфальтосмолисті речовини, деяку кількість розчинених рідких вуглеводнів, механічні домішки, кристали неорганічних солей, продукти деградації реагентів. Відкладення, вилучені з різних видів устаткування, кардинально відрізняються за складом.

Незважаючи на наявність неорганічної частини у складі відкладень, ключовим компонентом у них є органічна складова. Саме органічні сполуки є агентом зв'язування рихлої мінеральної частини.

Асфальто-смолисто-парафінові відкладення – досить складна дисперсна система, у якій одна частина компонентів перебуває в молекулярно-дисперсному стані, друга у вигляді колоїдних часток, третя у вигляді великих, твердих малорозчинних утворень, на поверхні яких адсорбовані природні поверхнево-активні речовини, а четверта є емульсією води в нафті, стабілізованою солями (передусім хлоридами) і природними емульгаторами. Відмінність у складі та структурі відкладень визначає вимоги до реагентів-розчинників АСПВ. Вони повинні мати оптимальне співвідношення здатності до розчинення і руйнування конгломератів важкорозчинних компонентів на дрібні фрагменти, оскільки підібрати розчинники до всіх груп вуглеводнів нафтових відкладень з урахуванням екологічних вимог є складним завданням. Крім цього, напрям розроблення тільки розчинників компонентів АСПВ позбавляє реагенти універсальності відносно широкого складу відкладень.

Боротьбу з АСПВ ведуть механічним видаленням відкладень, нанесенням захисних покриттів, тепловою дією та за допомогою хімічних реагентів – розчинників АСПВ, диспергаторів, депресорів або інгібіторів [2].

Дію розчинника АСПВ можна умовно розділити на два основних процеси: руйнування (диспергування) АСПВ на дрібніші фрагменти; розчинення частини компонентів АСПВ. До 80% ефективності дії розчинників припадає на розчинення компонентів АСПВ. Водночас дія розчинників АСПВ має здебільшого вузьконаправлений характер.

Розчинниками відкладень можуть бути реагенти, які розчиняють органічну частину, руйнуючи тим самим сполучний каркас відкладень, що складається з асфальтенів, смол, перетворюючи неорганічну складову на рухливу дисперсну систему, що легко виноситься з устаткування потоком розчинника, композиції реагентів з поверхнево-активними речовинами (ПАР), що мають пептизувальні і дефлокувальні властивості щодо органічної частини. Найбільш ефективними органічними розчинниками диспергаторами у ряді випробувань реагентів для видалення відкладень парафінового типу є бензинові фракції.

Легке розчинення парафінистих складових АСПВ у гексані відбувається внаслідок сприятливої сольватації парафіну молекулами нормального гексану. У циклогексані розчинення проходить гірше через те, що сольватація ускладнена конфігураційними відмінностями молекул парафіну та циклогексану. Розчинення у бензолі відбувається ще складніше, оскільки структури молекул сильно розрізняються (молекула парафіну просторова, а бензолу плоска). Молекули смол мають у своєму складі як ароматичні, так і аліфатичні сегменти, причому частка аліфатичного вуглеводню перевищує частку ароматичного. Тому молекули смол добре розчинні як в алканах, так і в ароматичних сполуках унаслідок сприятливої сольватації молекулами наведених розчинників. Частка ароматичного вуглеводню в асфальтенах, навпаки, перевищує частку аліфатичного, тому сприятлива сольватація можлива лише за наявності ароматичного розчинника.

Мета роботи – вивчення методів видалення АСПВ з поверхонь обладнання нафтопереробного підприємства хімічним методом та підбір розчинників для видалення конкретних видів відкладень.

Методика визначення ефективності розчинника

Як об'єкти досліджень обрано зразки відкладень з резервуара зберігання нафти АСПВ-1 та резервуара товарної продукції АСПВ-2, що мали коричневий колір, консистенцію пластиліну та характерний неприємний запах (табл. 1). У складі відкладень міститься, крім органічних речовин, неорганічна складова (механічні домішки, солі).

На основі аналізу методик з визначення ефективності розчинника для АСПВ (методики систематизовано в табл. 2) було обрано спосіб, за яким передбачається загорання наважки АСПВ

у конверт з фільтрувального паперу, подальше розчинення (під час підймання та занурення зразка у розчинник протягом досліду), висушування зразка через кожні 20 хв та зважування. Ефективність розчинника оцінювали за ступенем розчинення α за формулою

$$\alpha = \frac{m_1 - m_2}{m_1},$$

де m_1, m_2 – маси зразка АСПВ до і після розчинення відповідно, г.

Кінетику видалення АСПВ досліджували з використанням різних розчинників. Як найбільш доступний варіант було обрано три фракції, які були виділені з товарного бензину (50–85; 85–110; 110–150 °С). Крім цього, вивчалась можливість використання для розчинення АСПВ бензолу (ГОСТ 9572–93), толуолу (ГОСТ 14710–78), гексану (ТУ 2631-003-05807999–98) та модельних композицій, створених на їх основі (ГБТС – гексан-бензол-толуольна суміш у різному об'ємному співвідношенні).

Результати дії бензинових фракцій на зразки АСПВ-2 узагальнено на рис. 1. Вибір для експериментів зразків на основі АСПВ-2 пояснюється великим умістом (понад 50%) органічних сполук. В інтервалі температур 10–25 °С розчинна дія бензинових фракцій незначна, кращий результат ступеня розчинення не перевищує 0,095. Підвищення температури процесу вплинуло на ступінь розчинення, можливо за рахунок наближення до значень температури плавлення парафінових компонентів.

У разі використання бензинової фракції 85–110 °С за температури 50 °С ступінь розчинення осаду склав близько 32%. Цей факт також пов'язаний із вмістом у цій фракції в суміші з іншими вуглеводнями аренів, які є характерними розчинниками для асфальтенів. Інші фракції виявили більш низьку ефективність.

Таблиця 1. Характеристики АСПВ

Показники	АСПВ-1	АСПВ-2
Органічна частина, % мас.	94,22	95,80
Неорганічні речовини, % мас.	1,08	2,03
Густина, г/см ³	0,87	0,94
Температура плавлення, °С	56	46
Смоли, % мас.	7,98	11,1
Асфальтени, % мас.	6,32	16,5
Парафіни, % мас.	54,2	27,1
Уміст механічних домішок, % мас.	4,7	2,1

Фракція 50–85 °С, суміш низькомолекулярних рідких вуглеводнів, має більшу розчинювальну здатність до парафінів. Але відносно низький ступінь розчинення, необхідність підтримання досить високої температури та повільний перебіг процесу свідчать про неперспективність використання бензинових фракцій та вуглеводневих розчинників подібної природи для видалення даного типу АСПВ.

Проведено дослідження ефективності окремих розчинників циклічної структури: бензолу, толуолу і *n*-Гексану за температури 10 °С протягом 90 хв у статичних умовах. Результати наведено в табл. 2.

Навіть за відносно низької температури, яка виключає плавлення більшості парафінових складових, спостерігається помітне підвищення ступеня розчинення для обох типів відкладень.

Кращим розчинником виявився толуол (ступінь розчинення 8,72 та 20,98% відповідно). За ним, з урахуванням ефективності до розчинення, можна розглядати *n*-Гексан (ступінь розчинення 7,78 і 17,23%). Бензол підтвердив свою ефективність лише в разі розчинення АСПВ-2.

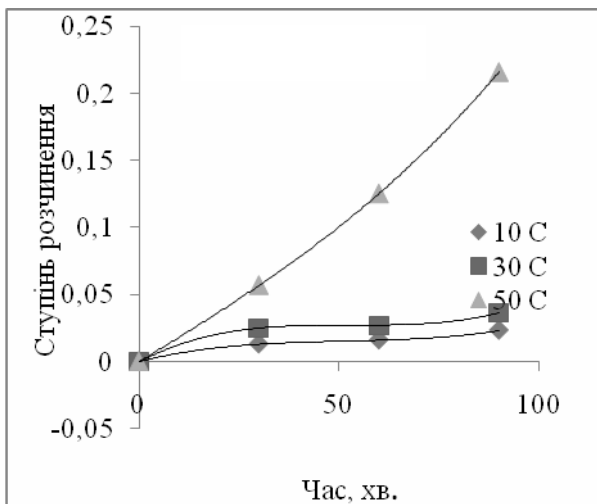
Здатність до розчинення АСПВ у композиційних модельних сумішах типу ГБТС оцінювали одночасно на зразках на АСПВ-1, 2. Експериментальні кінетичні криві розчинення АСПВ-1,2 узагальнено на рис. 2.

Попередній аналіз показав, що кращою модельною сумішшю для АСПВ-1 виявилась ГБТС (2:1:1), а для АСПВ-2 відповідно ГБС (1:1). Якщо розглядати одночасно обидва типи відкладень, то універсальною ефективною розчинною сумішшю виявилась композиція з гексану і бензолу ГБС (1:1).

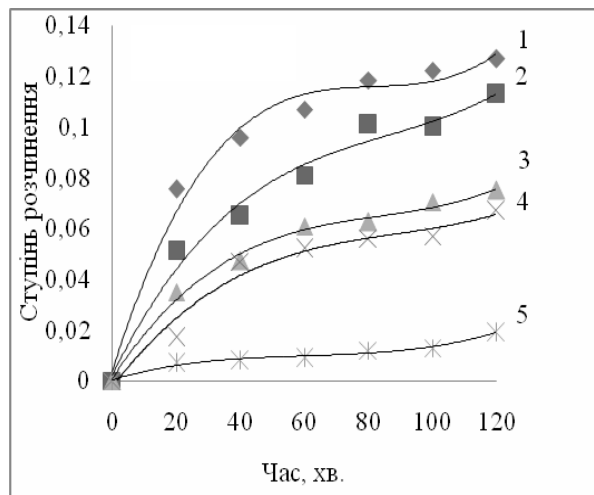
Таблиця 2. Методики визначення розчинності АСПВ

Параметр	Методика 1	Методика 2	Методика 3	Методика 4	Методика 5	Методика 6
Форма зразка АСПВ, розмір	Циліндр, 12×20 мм	Циліндр, пластина товщиною 8 мм	Циліндр 13×20 мм	АСПВ на металевій пластині, розмір 10×55×2 мм, шар 1,5–2,0 мм	АСПВ у конверті з фільтрувального паперу	Куля діаметром 10–15 мм
Особливості формування зразка для експерименту	Нагрівання, формування	Формування	Нагрівання, формування	Розплавлення, нанесення на пластину	Загортання у конверт	Формування
Температура експерименту, °С	30	10, 12, 20, 30	20	Навколишнє середовище	10,25,35,45,5 5	Навколишнє середовище
Об'єм розчинника, мл	100	–	100	10	50	25
Час експерименту, год	4	1–8	2–3	2	2	2
Режим проведення експерименту	Статичний	Динамічний (частота 150–180 об/хв), статичний	Статичний	Статичний	Статичний, динамічний	Імітація динамічного
Особливості проведення дослідів	–	У статичному режимі зміна розчинника через 4 год	–	Візуальна оцінка	–	Кожні 15–20 хв потрібно підіймати та опускати кошик

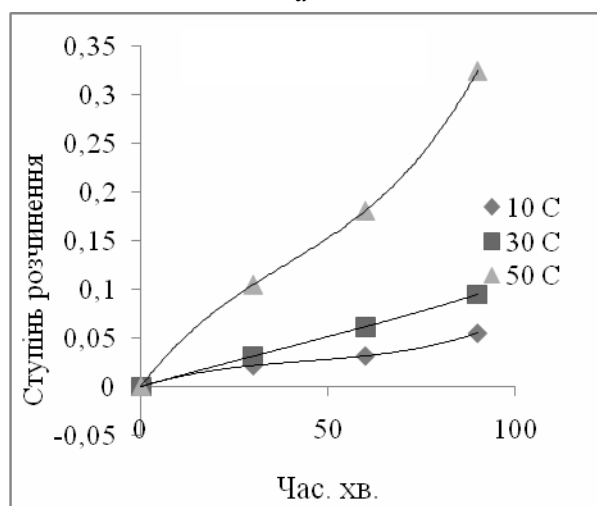
Примітка: Параметри оцінювання – розчинна, мийна та здатність до диспергування.



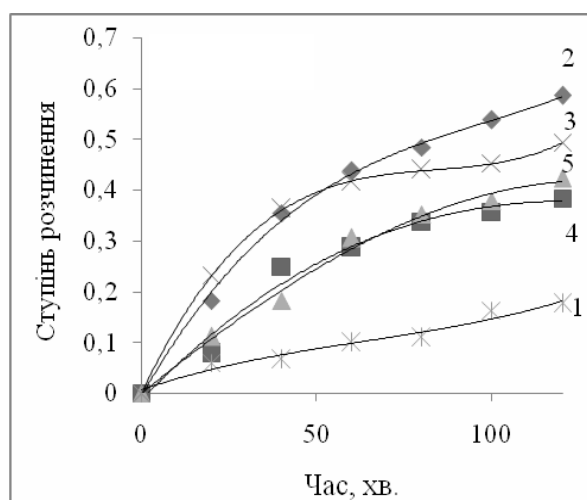
а



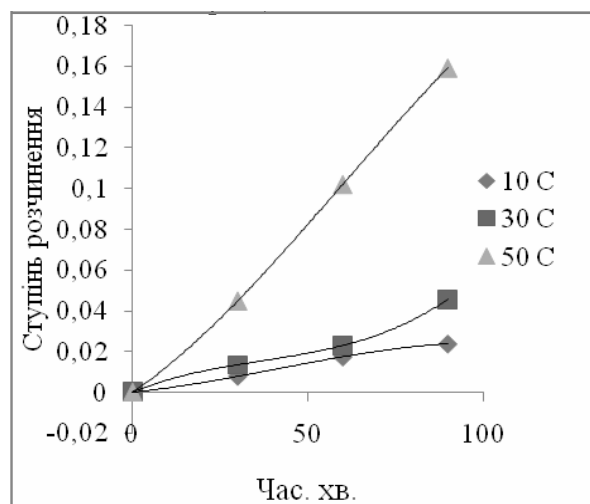
а



б



б



в

Рис. 1. Експериментальні кінетичні криві розчинення АСПВ-2 в бензинових фракціях:

а: 50–85 °С;
б: 85–110 °С;
в: 110–150 °С

Рис. 2. Експериментальні кінетичні криві розчинення АСПВ-1 (а), АСПВ-2 (б) у модельних сумішах розчинників за температури 10 °С:
1 – ГБТС (2:1:1); 2 – ГБС (1:1); 3 – ГБТС (1:1:2);
4 – ГБТС (1:1:1); 5 – ГБТС (1:2:1)

Вплив температури на кінетику розчинення вивчався на зразках АСПВ-2 з використанням найбільш ефективної модельної суміші ГБС (1:1). Результати досліджень показано на рис. 3.

Якщо порівняти ступені розчинення АСПВ-2 окремо бензолом і окремо *n*-Гексаном з їх дією в композиційній суміші, то виявляється, що в останньому випадку ефективність розчинника вища. Це свідчить про посилення спільної взаємодії компонентів модельної суміші. На початковій стадії спостерігається досить висока швидкість розчинення відкладень. За температури 35 °С через 40 хв ступінь розчинення перевищує 82% кінцевого значення 95%. Аналіз форми отриманих кривих показав, що розчинення АСПВ в досліджуваному розчиннику належить до класу реакцій з максимальною початковою швидкістю.

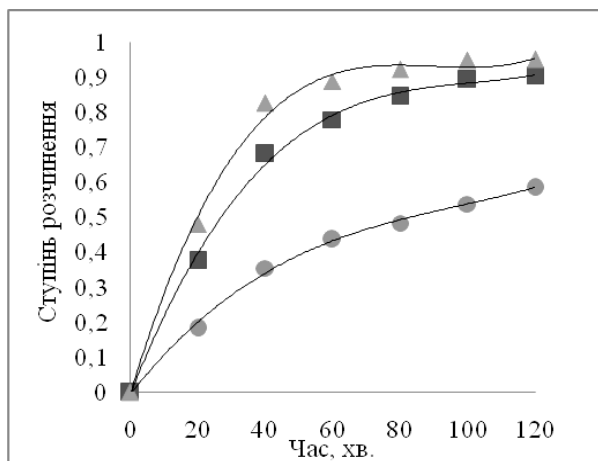


Рис.3. Експериментальні кінетичні криві розчинення АСПВ-2 залежно від температури

Це можна пояснити досить високою хімічною активністю розчинника. Проте з підвищенням ступеня розчинення швидкість реакції плавно знижується, що свідчить про зміну кінетичної стадії гетерогенного процесу. Проте за нижчої температури цей ефект виражений слабше; що свідчить про те, що максимум швидкості є наслідком нагрівання зразка.

Висновки

1. Показано, що використання бензинових фракцій для розчинення зразків відкладень малоефективне і цей тип вуглеводнів можна

використовувати як основу для створення композиційних сумішей розчинників. Більш ефективними розчинниками виявились бензол, толуол, *n*-Гексан.

1. Максимальну ефективність розчинення досягнуто за допомогою гексано-бензольної суміші, що підтверджує необхідність пошуку рецептур комплексних багатокомпозиційних розчинників з універсальними характеристиками, здатними ефективно взаємодіяти з відкладеннями різного технологічного походження.

2. Підвищенням температури супроводжується зростанням ступеня розчинення, яке досягає максимальних значень у межах 30–35 °С.

3. Характер кривих розчинення АСПВ підтвердив наявність перехідної зони та зміну кінетичних стадій, які визначають швидкість гетерогенного процесу.

Література

1. *Иванова И.К.* Изучение эффективности применения газового конденсата для удаления асфальтосмолопарафиновых отложений на Иреляхском ГНМ РС(Я) / И.К. Иванова, Е.Ю. Шиц // Нефтегазовое дело. – 2009. – Т. 7, № 1. – С. 141–144.

2. *Шарифуллин, А.В.* Термодинамические характеристики углеводородов в морфолине / А.В. Шарифуллин, В.Г. Козин // Интенсификация химических процессов в переработке нефтяных компонентов: межвуз. сб. науч. тр. – Казань: КГТУ, 1994. С. 71–74.

Стаття надійшла до редакції 29.05.2013.

Тертышная Елена Викторовна. Кандидат технических наук. Доцент. Кафедра химической технологии топлива, Украинский государственный химико-технологический университет, Днепропетровск, Украина. E-mail: t_elena2000@bigmir.net

O. Tertyshna. Investigation of some solvents for asphalten-wax-paraffin depositions formed on the oil refinery equipment

Ukrainian State University of Chemical Engineering, Gagarina avenue, 8, Dnipropetrovsk, Ukraine, 49005

E-mail: t_elena2000@bigmir.net

The methods of asphalten - wax - paraffin depositions removal from the oil refinery equipment were studied. The effectiveness of solvents were estimated by mass losses of samples wrapped up in filter paper after exposition in different reagents, such as once-run petrol, benzene, toluene, hexane and some mixtures of these substances. The best results were obtained in the hexane - benzene mixture with volume ratio 1:1. The maximal level of dissolution was achieved at 30-35 °С.

Keywords: asphaltene-wax-paraffine depositions; solvents.

Tertyshna Olena. Candidate of Engineering. Associate Professor. Fuel Engineering Department, Ukrainian State University of Chemical Engineering, Dnipropetrovsk, Ukraine. E-mail: t_elena2000@bigmir.net

Е.В. Тертышная. Исследования некоторых растворителей асфальто-смолисто-парафиновых отложений заводского происхождения

Украинский государственный химико-технологический университет, просп. Гагарина, 8, Днепропетровск, Украина, 49005

E-mail: t_elena2000@bigmir.net

Исследованы способы удаления асфальто-смолисто-парафиновых отложений, образующихся на поверхности технологического оборудования нефтеперерабатывающего предприятия, кинетика процесса удаления асфальто-смолисто-парафиновых отложений растворителями различной химической природы. Эффективность реагентов изучена статически путем погружения образцов, завернутых в фильтровальную бумагу, в соответствующие растворители с последующим контролем изменения их массы. Показано растворяющее действие прямогонных бензиновых фракций, бензола, толуола, гексана и модельных композиций, созданных на их основе. Лучшие результаты получены при использовании гексан-бензольной смеси в объемном соотношении 1:1. Отмечено, что максимальный уровень растворения достигается при температуре 30–35 °С.

Ключевые слова: асфальтосмолопарафиновые отложения; растворители.

Тертышная Елена Викторовна. Кандидат технических наук. Доцент. Кафедра химической технологии топлива, Украинский государственный химико-технологический университет, Днепропетровск, Украина. E-mail: t_elena2000@bigmir.net