

УДК 665.644.4

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ В РЕЗЕРВУАРАХ ХРАНЕНИЯ НЕФТИ

*В.А. Пильщиков¹, Ю.В. Еремина¹, В.С. Цветков¹, А.А. Пимерзин¹,
О.В. Швецов², О.А. Белов³*

¹ Самарский государственный технический университет
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244

²ОАО «НК «Роснефть»
115035, г. Москва, Софийская наб., 26/1

³ОАО «Сызранский нефтеперерабатывающий завод» НК «Роснефть»
446009, Самарская обл., г. Сызрань, ул. Астраханская, 1

Описаны результаты исследования парафиновых отложений резервуаров. Показано, что групповой химический и элементный состав, содержание воды и механических примесей для всех изученных образцов асфальто-смолистых парафиновых отложений практически одинаковы и не зависят от точки отбора образцов в резервуаре.

Ключевые слова: асфальто-смолистые парафиновые отложения, резервуар, групповой химический состав.

Введение

Как известно, в процессе хранения и транспортировки нефти и нефтепродуктов происходит образование и накопление отложений в емкостях, особенно в тех, где время пребывания нефти и нефтепродуктов значительно. Количество таких отложений может достигать 25–30 % полезного объема емкостей (включая трубопроводы) в год, что приводит к экономическим потерям, связанным с неэффективным использованием емкостного парка. Вторая проблема, порождаемая отложениями, – возникновение коррозионно-опасных зон под осадком и трудности объективной оценки состояния стенок емкостей и трубопроводов [1]. Кроме снижения полезного объема емкостей, накопление отложений ведет к осложнению процесса их эксплуатации, к погрешностям количественного и качественного учета нефти, к снижению технико-экономических показателей работы нефтяных резервуаров [2] и транспортной системы в целом.

Подобные проблемы характерны также для нефтеперерабатывающих предприятий, имеющих большие по объему хранения нефти сырьевые парки. Образование и накопление донных отложений в сырьевых резервуарах уменьшает их полезный объем и, соответственно, запас хранения сырья на НПЗ, затрудняет техническое обслуживание резервуаров и контроль их состояния.

Владимир Александрович Пильщиков (к.х.н.), доцент кафедры «Химическая технология переработки нефти и газа».

Юлия Владимировна Еремина (к.х.н.), доцент кафедры «Химическая технология переработки нефти и газа».

Виктор Сергеевич Цветков (к.х.н.), с.н.с. кафедры «Химическая технология переработки нефти и газа».

Андрей Алексеевич Пимерзин (д.х.н., проф.), заведующий кафедрой «Химическая технология переработки нефти и газа».

Олег Владимирович Швецов, заместитель начальника управления.

Олег Александрович Белов, главный технолог.

Одновременно возникает еще одна существенная проблема – утилизация донных отложений без ухудшения балансовых показателей работы предприятия, глубины переработки нефти при установленном ассортименте и качестве продукции.

Резервуарный парк сырой нефти ОАО «СНПЗ» предназначен для хранения нефти и последующего снабжения установок ЭЛОУ АВТ-5, 6, общий объем хранения составляет 180 тыс. м³. Парк включает в себя 9 резервуаров вместимостью по 20 тыс. м³ и две насосные станции для подачи нефти на технологические установки. В каждом резервуаре смонтированы идентичные системы размыва донных отложений, которые должны предотвращать накопление осадков, однако эти системы при действующем порядке эксплуатации неэффективны. По состоянию на май 2011 г. в эксплуатации находится 6 резервуаров, в которых накопилось около 18000 т донных отложений, т. е. по 3000 т осадка в каждом резервуаре.

Для решения проблем удаления, утилизации и предотвращения последующего накопления донных отложений в резервуарах хранения нефти СНПЗ были привлечены специалисты кафедры «Химическая технология переработки нефти и газа» Самарского государственного технического университета. Работы по удалению и утилизации осадков выполнялись в традиционном направлении изучения состава отложений и подбора эффективных растворителей.

В мировой практике при обозначении рассматриваемых отложений используют термин «асфальто-смолистые парафиновые отложения» (АСПО), поскольку основными компонентами осадков являются асфальтены, смолы и парафины нефти. Именно они определяют групповой химический состав осадков, но кроме этих компонентов осадки содержат в значительных количествах воду, механические примеси, минеральные соли, сернистые и металлоорганические соединения. Знание состава АСПО является важнейшей информацией для выбора растворителей при удалении осадков из резервуаров, а также для подбора вариантов утилизации отложений.

Основная часть

Определение физико-химических характеристик АСПО. Химический состав и физико-химические характеристики были изучены для образцов АСПО, отобранных в различных точках на уровне 150, 500 и 3000 мм от днища резервуара. В ходе исследований определяли содержание воды, содержание механических примесей, зольность, групповой химический состав, содержание серы, металлов и других элементов.

Определение содержания воды проводили методом азеотропной осушки образцов АСПО бензолом на приборе Дина – Старка. Содержание воды в образцах составляло 10,8 – 11,2 % масс, т.е. было практически одинаково и не зависело от уровня и места расположения осадка в резервуаре.

Определение количества нерастворимого осадка, включающего механические примеси, проводили при вакуумном фильтровании безводного бензольного раствора образцов АСПО через фильтровальную бумагу с последующим высушиванием остатка до постоянного веса в сушильном шкафу [3]. Содержание нерастворимого осадка менялось в образцах в пределах 14,7–25,2 % масс, в среднем содержание было равно 19,9 %. Высокий уровень и широкий разброс значений можно объяснить тем, что методика изначально предусматривала стационарный режим выделения нерастворимого осадка. В ходе определений было установлено, что измеренное содержание осадка нельзя относить только к мине-

ральной составляющей; наиболее вероятно, что «механические примеси» – это твердые, нерастворимые высокомолекулярные органические образования с минеральными включениями. Для оценки доли минеральных компонентов в составе АСПО измеряли «зольность» осадков [4]. Результаты анализов показывают низкий уровень зольности осадков, в пределах 1% масс., что говорит о невысоком содержании в АСПО механических примесей неорганической природы.

Определение элементного состава нативных образцов АСПО проводили методом рентгено-флуоресцентной спектроскопии на приборе Shimadzu EDX-860HS с учетом калибровок по стандартным образцам. Результаты анализов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Содержание элементов в образцах АСПО

Элемент	АСПО 1, % мас.	АСПО 2, % мас.	АСПО 3, % мас.
S	1,3450	1,3550	1,2990
Fe	0,4313	0,4517	0,4719
P	0,0382	0,0295	0,0350
Ca	0,0380	0,0484	0,0361
Zn	0,0226	0,0233	0,0214
Cu	0,0192	0,0195	0,0183
V	0,0173	0,0205	0,0158
Si	0,0077	0,0070	0,0053
K	–	0,0182	–
Al	–	0,0089	–
Na	–	–	0,0426

В первую очередь важно оценить содержание элементов основных неорганических примесей, влияющих на качество продуктов, получаемых при утилизации АСПО. Такими элементами являются сера, железо, ванадий и натрий, содержание которых ограничено в моторных и энергетических топливах. Как видно из представленных данных, содержание общей серы в осадках составляет в среднем 1,333 %масс, Fe – 0,451% масс., V – 0,018 % масс., Na – 0,043 % масс.

Групповой химический состав, т.е. содержание углеводов (масел), смол и асфальтенов, определяли по Маркуссону (методика для битумов и гудронов) [5]. На анализ отбирали бензолные растворы осушенных образцов АСПО. Результаты определений приведены в табл. 2.

Таблица 2

Групповой состав АСПО сырьевых резервуаров СНПЗ

Вид АСПО	Содержание в образцах, % масс.							
	АСПО-1		АСПО-2		АСПО-3		Среднее содержание	
Масла	58	66*	70	74*	46	64*	58	68*
Асфальтены	24	27*	18	19*	18	25*	20	24*
Смолы	6	7*	6	6*	8	11*	6,7	8*
Потери при определении	12	–	6	–	28	–	15,3	–

* Содержание без учета потерь.

Обсуждение результатов

Результаты исследования группового химического состава осадков показали, что все образцы отложений АСП практически идентичны и, таким образом, их состав не зависит от места и уровня расположения осадка в резервуарах в пределах уровней отбора образцов. Основным компонентом АСПО являются «масла», т. е. смесь парафиновых, нафтеновых, гибридных парафино-нафтеновых и ароматических углеводородов. Их содержание в донных отложениях колеблется в интервале 60–70 % масс., среднее значение составило 68 % масс. Содержание асфальтенов в осадках находится в пределах 20–30 %, среднее значение – 24 % масс. Смолы содержатся в количестве 5–10 %, среднее количество смол – 8 % масс. Отношение концентрации масел (П) к сумме концентраций асфальтенов и смол $\{П/(А+С)\}$ для изученных остатков составляет 2,15, т. е. значительно больше единицы.

Это значение указывает на то, что АСПО из нефти, перерабатываемой на СНПЗ, относятся к парафиновому классу отложений. Высокое содержание «парафинов» в осадках свидетельствует о необходимости применения углеводородных смесей с неполярными (насыщенными) и полярными (ненасыщенными) компонентами для эффективного растворения АСПО. Заметное количество асфальтенов в отложениях требует присутствия ароматических углеводородов в составе растворителей.

В научно-технической литературе приводятся данные о составах АСПО нефти по некоторым предприятиям, для которых решались вопросы предотвращения отложений и удаления АСПО из оборудования и резервуаров при транспортировке и хранении. Целесообразно сравнить экспериментальные и литературные данные по промышленным предприятиям для выбора технологий удаления и рациональной утилизации парафиновых отложений нефтяных резервуаров. Сравнительная характеристика АСПО Сызранского НПЗ по результатам испытаний и АСПО других предприятий по литературным данным приведена в табл. 3.

Доля нерастворимого осадка от общего объема отложений АСПО составляет около 20 % масс. Основная часть нерастворимого в бензоле осадка – это высокомолекулярные органические соединения с температурой плавления выше 60 °С, доля минеральных компонентов в нерастворимом осадке не превышает 1 %. Низкая зольность отложений предоставляет возможность использовать АСПО в технологических процессах при производстве моторных и энергетических топ-

лив. Однако для принятия окончательного решения необходима информация об элементном составе отложений, в первую очередь о содержании серы и металлов.

Таблица 3

Физико-химические характеристики АСПО

№ п/п	Параметр	АСПО-2 СНПЗ	Отложения при хранении нефти, добываемых в Республике Татарстан [1]	АСПО железнодорожной цистерны для перевозки нефти [6]	Донный осадок резервуара для хранения нефти [7]	АСПО товарного резервуара Рязанского НПЗ* [8, 9]
1	Содержание нефтепродуктов	–	14–42 %		50	
2	Содержание механических примесей	14,7	52–88 %	0,1	10	49,9 % мас.
3	Состав осадка					
	Асфальтены	18	6–25 %	0,9	1	17,5
	Смолы	6	7–20 %	7,4	4	12,1
	Парафины		1–4 %	38,6	15	10,4
	Масла	70	70–80 %	53,0	–	–
	Вода	11,2	0,3–8 %	0,0	20	2,6
	Водорастворимые соли	–	0,2–1 %	–	–	–
4	Хлористые соли	–	33–1100 мг/л	–	–	–
5	Сера	1,3550	1,5–5,3 %	–	–	1,7
6	Металлы					
	Ванадий	0,0205	$1,4 \cdot 10^{-2}$ – $9,5 \cdot 10^{-2}$ %	–	–	–
	Никель	–	$2,4 \cdot 10^{-3}$ – $8 \cdot 10^{-3}$ %	–	–	–
7	Плотность жидкой фазы	–	940–950 кг/м ³	0,82	–	1,0

* Парафино-нафтеновые УВ 26,0; н-парафины >C19 10,4; ароматические 44,4; моноклинические 10,5; бициклические 14,3; полициклические 19,6; смолы 12,1; асфальтены 17,5 (состав определен методом ВЖХ, содержание парафинов определялось методом ГЖХ). Температура плавления 57 °С.

Как показывают полученные результаты, общее содержание серы в образцах отложений не превышает среднего содержания общей серы в нефти, перерабатываемой на НПЗ, так же как и концентрация металлов V и Na. Содержание железа в отложениях относительно высоко, находится на уровне 0,45 %, что обусловлено наличием продуктов коррозии трубопроводов, резервуаров и аппаратуры. Тем не менее эти данные не являются препятствием для переработки АСПО в технологической цепочке предприятия, поскольку растворы АСПО будут перерабатываться в составе основных потоков с учетом значительного разбавления.

Заключение

Изучены физико-химические свойства донных отложений, извлеченных из резервуаров хранения нефти Сызранского НПЗ. Показано, что групповой химический и элементный состав, содержание воды и мехпримесей для всех изученных образцов АСПО практически одинаковы и не зависят от точки отбора образцов в резервуаре.

Образцы АСПО классифицируются как парафиновые отложения с содержанием нерастворимых в бензоле примесей на уровне 19 %. При этом основная часть плохо растворимого остатка представляет собой твердые высокомолекулярные органические соединения с температурой плавления выше 60 °С. Зольность остатка находится на уровне 1 %.

Общее содержание серы и металлов в АСПО соответствует среднему содержанию в перерабатываемой нефти за исключением железа, содержание которого в среднем составляет 0,45 % масс.

Полученные результаты являются основой для подбора эффективных растворителей при удалении отложений из нефтяных резервуаров и формировании технологии утилизации растворов АСПО на предприятии

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Кононов О.В. Развитие технологий и технических средств для борьбы с отложениями в нефтяных емкостях: Автореф. дис. ... канд. техн. наук: 07.00.10, 25.00.19 / Уфа: Уфим. гос. нефтяной техн. ун-т, 2010. – 24 с.
2. Исламов М.К. Разработка и внедрение удалителей асфальтосмолистых и парафиновых отложений на нефтяном оборудовании: Автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.17.07 / Уфа: Уфим. гос. нефтяной техн. ун-т, 2005. – 24 с.
3. ГОСТ 6370-83 (СТ СЭВ 2876-81). Нефть, нефтепродукты и присадки. Метод определения механических примесей (с Изменением № 1).
4. ГОСТ 1461-75. Нефть и нефтепродукты. Метод определения зольности.
5. Исагулянц В.И., Егорова Г.М. Химия нефти. Руководство к лабораторным занятиям. – М.: Химия, 1965. – 517 с.
6. Турукалов М.Б. Критерии выбора эффективных углеводородных растворителей для удаления асфальтосмолопарафиновых отложений: Автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.13 / Краснодар: Кубан. гос. технол. ун-т, 2007. – 24 с.
7. Герасимова Е.В. Разработка методики оценки эффективности и подбора растворителей асфальтосмолистых и парафиновых отложений на нефтепромысловом оборудовании: Автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.17.07 / Уфа: Уфим. гос. нефтяной техн. ун-т, 2009. – 24 с.
8. Исследование состава асфальтосмолопарафиновых отложений различной природы и пути их использования / Иванова Л.В., Кошелев В.Н., Стоколос О.А. // Электронный научный журнал Нефтегазовое дело. – 2011. - №2. <http://www.ogbus.ru>
9. Удаление асфальтосмолопарафиновых отложений разной природы / Л.В. Иванова, В.Н. Кошелев // Нефтегазовое дело: электронный научный журнал. – 2011. – № 2. – <http://www.ogbus.ru>.

Статья поступила в редакцию 20 января 2014 г.

STUDY OF BOTTOM SEDIMENTS IN THE OIL STORAGE TANKS

**V.A. Pilschikov¹, Yu.V. Yeremina¹, V.S. Tsvetkov¹, A.A. Pimerzin¹,
O.V. Shvetsov², O.A. Belov³**

¹Samara State Technical University
244, Molodogvardeyskaya st., Samara, 443100, Russia

²Rosneft, Sofiyskaya Embankment,
26/1, Moscow, 115035, Russia

³Syzran Refinery
1, Astrakhanskaya st., Syzran, Samara region, 446009, Russia

The paper presents study results of paraffin deposits tanks. It was shown that the chemical group and the elemental composition, the content of water and impurities for all investigated samples of asphalt-resinous paraffin deposits substantially identical and does not depend on the sampling point in the tank.

Keywords: asphalt-resinous paraffin sediments, tank, chemical group composition.

Vladimir A. Pilschikov (Ph.D (Chem.)), Associate professor.

Yulia V. Yeremina (Ph.D (Chem.)), Associate professor.

Viktor S. Tsvetkov (Ph.D (Chem.)), Senior Research.

Andrey A. Pimerzin (Dr. Sci. (Techn.)), Professor.

Oleg V. Shvetsov, Deputy of Head of Department.

Oleg A. Belov, Chief Process Engineer.