

УДК 665.644.4

РЕШЕНИЕ ПРОБЛЕМЫ УДАЛЕНИЯ И УТИЛИЗАЦИИ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ИЗ РЕЗЕРВУАРОВ ХРАНЕНИЯ НЕФТИ НПЗ

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

¹ФГБОУ ВПО «Самарский государственный технический университет»
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244

²ОАО «НК Роснефть»
117997, г. Москва, Софийская набережная, 26/1

³АО «Сызранский НПЗ»
446009, Самарская обл., г. Сызрань, ул. Астраханская, 1

Представлены результаты испытаний действия продуктов первичной и вторичной переработки нефти в качестве растворителей осадков, образующихся в резервуарах хранения нефти нефтеперерабатывающих предприятий. При оценке растворяющей способности различных растворителей проводились испытания в трех вариантах размыва осадка, которые наиболее вероятно могут быть реализованы в промышленных условиях. На основе полученных данных сформулированы принципы подбора доступных эффективных растворителей удаления осадков и детализированы особенности технологии утилизации асфальто-смолистых парафиновых отложений. В качестве перспективных направлений утилизации рассмотрено вовлечение растворов АСПО в сырье технологических процессов либо в компаундирование при производстве товарной продукции. Рекомендованы варианты технологии размыва и удаления осадков из резервуаров хранения нефти и утилизации растворов на НПЗ.

Ключевые слова: асфальто-смолистые парафиновые отложения (АСПО), резервуар, растворители, утилизация.

Транспорт и переработка нефти так или иначе связаны с ее временным хранением в крупных резервуарах. Несмотря на тщательную подготовку нефти перед транспортировкой, ее групповой химический состав остается практически неизменным, а наличие асфальтенов, смолистых веществ и парафиновых углеводородов (АСПО) в ее составе определяет степень отложения твердых осадков в резервуарах хранения нефти. Проблемы, возникающие при накоплении отложений в резервуарах, могут быть весьма серьезными и связаны, с одной стороны, со значительным сокращением полезного объема емкостного парка, с другой – с необходимостью удаления отложений и их квалифицированной утилизацией

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.), старший научный сотрудник ОНИЛ «Химическая технология переработки нефти и газа».

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

Олег Викторович Швецов, заместитель начальника управления.

Олег Александрович Белов, главный технолог.

[1, 2]. Настоящая статья является продолжением исследований, которые направлены на решение рассмотренной проблемы.

Ранее авторами были опубликованы результаты изучения состава и физико-химических свойств донных отложений в резервуарах хранения нефти ОАО «СНПЗ» НК «Роснефть» [3]. Было установлено, что АСПО по групповому химическому составу характеризуются как парафиновые отложения с показателем $P/A + C = 2,15$, содержание механических примесей в осадках находится на уровне 20 %, воды – 10 %, уровень зольности – до 1 %, количество гетероатомов: S – 1,3 %, Fe – 0,45 %, V – 0,018 %, Na – 0,043 % масс. Полученные результаты позволили сформулировать принципы подбора для дальнейших испытаний доступных эффективных растворителей удаления осадков и детализировать особенности технологии утилизации АСПО.

В основу процедуры подбора была заложена оценка относительной эффективности действия растворителей из числа первичных и вторичных углеводородных фракций СНПЗ в различных условиях воздействия растворителя на АСПО и при различных температурах. Для решения поставленной задачи не рассматривалось применение индивидуальных углеводородов, искусственных смесей, а также запатентованных и товарных растворителей. На НПЗ имеется достаточно широкий спектр углеводородных смесей различного фракционного и химического состава. Кроме того, эффективная и рациональная утилизация растворов АСПО на НПЗ возможна только при использовании «собственных» растворителей, при этом сами АСПО рассматривались нами как тяжелая часть нефтей, перерабатываемых на предприятии. В качестве перспективных направлений утилизации нами рассматривалось вовлечение растворов АСПО в сырье технологических процессов либо в компаундирование при производстве товарной продукции.

Выбранными растворителями являлись: прямогонные бензиновые, керосиновые и дизельные фракции, вторичные бензиновые и дизельные фракции установок риформинга и крекинга, подготовленная и сырая нефть:

ПБ – прямогонная тяжелая бензиновая фракция 120–180 °С;

РТ – прямогонная керосиновая фракция 135–210 °С;

ДТ – прямогонная дизельная фракция 180–360 °С;

КР – стабильный катализат риформинга, фракция 35–200 °С;

КК – бензин каталитического крекинга, фракция 30–170 °С;

ЛГК – легкий газойль каталитического крекинга, фракция 160–360 °С;

НС – нефть сырая из сырьевого резервуара;

НТ – нефть технологическая после очистки на ЭЛОУ.

В составе таких растворителей содержатся алифатические и алициклические углеводороды, необходимые для растворения «масел», ароматические и непредельные углеводороды для растворения асфальто-смолистых веществ и диспергирования осадков. При оценке растворяющей способности различных растворителей проводились испытания в трех вариантах размыва осадка, которые наиболее вероятно могут быть реализованы в промышленных условиях [4]:

– стационарные условия контакта при различных температурах;

– динамические условия, когда растворитель находится в движении, а АСПО неподвижен, при различных температурах;

– динамические условия, когда оба объекта – и растворитель, и АСПО – одновременно находятся в движении.

Результаты испытаний в стационарных условиях (первый вариант) показали, что первичные и вторичные нефтяные фракции с пределами кипения 30–210 °С

при 20–25 °С обладают высокой диспергирующей и растворяющей способностью к АСПО. Наиболее эффективным является высокоароматизированный бензин каталитического риформинга (КР), а также бензин каталитического крекинга (КК), который содержит ароматические углеводороды и линейные α -олефины. При снижении температуры их растворяющая способность резко падает, что объясняется значительным увеличением вязкости АСПО и соответствующим снижением скорости диффузии растворителя в объем осадка. В этой связи бензины риформинга и крекинга могут быть использованы в качестве первичных диспергаторов-растворителей на первой стадии размыва (при разрыхлении) осадков, но их действие эффективно при температурах не ниже 20 °С. Среднедистиллятные фракции различного химического состава – пряmogонная дизельная фракция (ДТ) и легкий газойль – дизельная фракция каталитического крекинга (ЛГК) в стационарных условиях не проявляют растворяющую способность к АСПО.

Испытания в динамических условиях (второй вариант) при движении растворителя относительно неподвижного АСПО проводились в соответствии с общепринятой методикой оценки эффективности действия растворителей при использовании сеточных корзинок и измерении массы остатка АСПО в корзинах во времени. Относительное уменьшение массы образца осадка в корзинках при воздействии растворителя на АСПО во времени при различных температурах приведено в виде графиков (рис. 1–2).

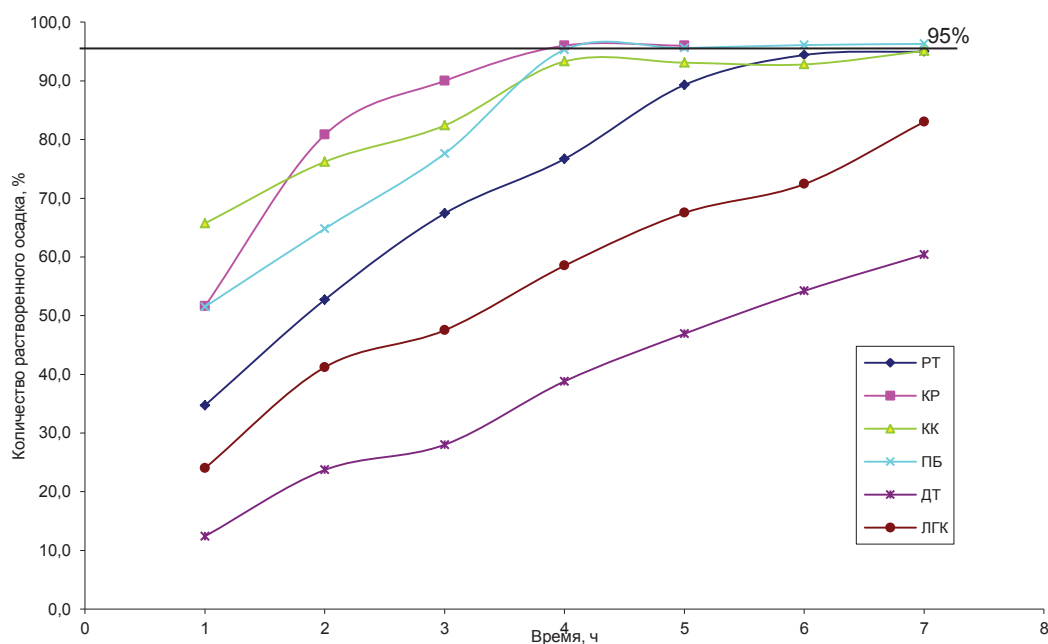


Рис. 1. Относительная эффективность растворителей, температура 23 °С

Результаты испытаний показали, что максимальная эффективность удаления АСПО с помощью нефтяных фракций составляет 94–96 %. При 23 °С наиболее эффективным растворителем является бензин КР, далее в ряду по убыванию дей-

ствия располагаются $КК > ПБ > РТ > ЛГК > ДТ$. При $10\text{ }^{\circ}\text{C}$, т. е. при снижении температуры размыва, наиболее эффективным растворителем остается бензин КР, далее по убыванию действия располагаются в ряду $КК > ПБ > РТ > ДТ > ЛГК$. Ряд эффективности растворителей практически не меняется, исключение – дизельные фракции: при снижении температуры действие ДТ более эффективно, чем ЛГК. Важно, что при снижении температуры эффективность действия бензиновых фракций практически не изменяется, а керосиновых и дизельных – значительно снижается. Количество нерастворимого осадка АСПО составляет 4–6 % масс. от объема отложений. По химической природе это высокомолекулярные органические соединения с температурой плавления выше $60\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Испытания в динамических условиях (третий вариант) при одновременном движении растворителя и АСПО показали, что при организации движения и осадка, и растворителя эффективность растворения АСПО очень высока. В процессе одновременного перемешивания АСПО и растворителя время практически полного растворения осадка на порядок меньше, чем при движении одного растворителя, причем осадок растворялся и при воздействии различных образцов нефти. Очевидно, что высокую способность к размыву осадков в одинаковой степени показывают как нефтяные фракции, так и нефти благодаря механическому разрушению (диспергированию) осадков.

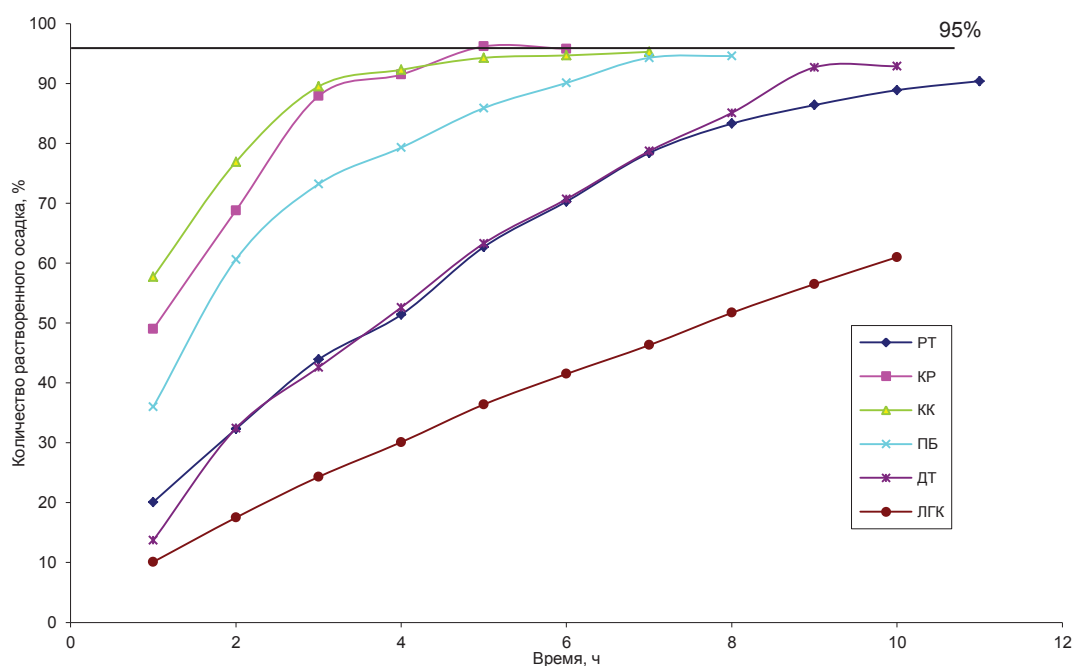


Рис. 2. Относительная эффективность растворителей, температура $10\text{ }^{\circ}\text{C}$

Кроме испытаний эффективности размыва АСПО различными нефтяными фракциями выполнялись дополнительные испытания устойчивости растворов при хранении. Результаты показали агрегативную стабильность различных растворов осадков с бензинами риформинга, крекинга, прямогонным тяжелым бен-

зином и керосиновой фракцией в течении 48 часов при температурах 5–25 °С. В то же время растворы АСПО с прямогонной и вторичной дизельной фракцией склонны к выпадению осадка, особенно при пониженных температурах. Эта информация важна при расчетах времени хранения и «срабатывания» растворов в процессе утилизации.

После обобщения результатов исследований могут быть рекомендованы следующие мероприятия по АСПО в сырьевых резервуарах НПЗ.

По технологии размыва и удаления АСПО:

1) удаление АСПО следует проводить в несколько этапов. С учетом выбранного направления утилизации растворов АСПО необходимо применять растворители в составе двух групп:

- первая группа – «нативные» растворители: КР, ПБ, РТ, ДТ;
- вторая группа – олефин-содержащие растворители: КК, ЛГК;

2) на первом, предварительном этапе производят удаление «свежего», легко удаляемого осадка. Для этого в рабочий резервуар вводят растворитель ПБ (РТ, ДТ) или ЛГК (по выбору варианта утилизации) и организуют циркуляцию в системе «резервуар – насос», периодически откачивая раствор в резервный резервуар и измеряя уровень осадка. По достижении постоянного уровня приступают к размыву «старого», трудноудаляемого осадка;

3) на втором этапе в частично освобожденный от осадка резервуар вводят первичный растворитель (бензины КР или КК, которые имеют высокую проникающую способность) для диспергирования – «разрыхления» и частичного растворения «старого» АСПО и выдерживают определенное время;

4) на третьем этапе в резервуар вводят основной растворитель – ПБ (РТ, ДТ) или ЛГК (по выбору варианта утилизации). После ввода основного растворителя проводят циркуляцию растворителя (и далее раствора) в системе «насос – резервуар». Продолжительность циркуляции и эффективность размыва АСПО устанавливаются опытным путем.

В ходе третьего этапа гарантированный наибольший эффект действия растворителей и минимальная продолжительность операций достигаются при механическом перемешивании осадка во время размыва. Такое перемешивание необходимо проводить методом гидродинамического размыва осадка с помощью струйного гидродинамического устройства – смесителя (СГС). Устройство должно быть съемным и перемонтироваться с резервуара на резервуар при последовательной зачистке РВС. Такой прием наиболее прост и эффективен в сравнении с использованием электромеханических мешалок и специальных роботов. Кроме того, гидродинамическое смешение АСПО и растворителей повышают агрегативную устойчивость растворов АСПО при дальнейшем хранении до утилизации.

По завершении операций размыва растворы соединяются в резервном резервуаре, откуда их дозируют в определенные сырьевые технологические потоки для утилизации. С целью усреднения состава растворов АСПО их перемешивают с помощью циркуляции. Для эффективного смешения и усреднения состава растворов необходимо на выкиде потока из циркуляционного насоса установить гидродинамический смеситель [2]. Максимальная эффективность удаления АСПО с помощью углеводородных фракций составляет 94–96 %. Поэтому после откачки растворов из рабочего резервуара требуется выполнять работы по механической зачистке внутренней поверхности и днища резервуара от продуктов

коррозии, мехпримесей и остатков АСПО. Для достижения наибольшего эффекта с меньшими затратами удаление АСПО путем размыва углеводородными растворителями следует проводить при температурах выше 20 °С.

По утилизации растворов АСПО на предприятии:

1) решение по варианту утилизации принимается в зависимости от используемой группы растворителей при удалении АСПО;

2) растворы АСПО в нативных растворителях (КР, РТ, ПБ, ДТ, НС, НТ) наиболее рационально перерабатывать в составе сырья установок ЭЛОУ-АВТ, т. е. в процессах первичной переработки нефти. В таком варианте углеводородный потенциал растворителей сохраняется, компоненты АСПО утилизируются после первичного фракционирования при вторичной переработке прямогонных фракций. Доля растворов в сырье установок АВТ определяется по содержанию воды в растворах АСПО;

3) растворы АСПО в олефин-содержащих (КК, ЛГК) растворителях рационально перерабатывать в составе сырья установок термического крекинга или коксования. На СНПЗ эксплуатируются установки висбрекинга гудрона, растворы АСПО можно либо дозировать в сырье установок, либо использовать в качестве турбулизатора при подаче в печи. Эффект турбулизации будет обеспечен за счет воды и легких фракций в растворах;

4) растворы АСПО в нефтяных фракциях могут быть использованы в качестве компонентов котельных топлив с учетом данных по элементному составу АСПО.

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. Исследование состава донных отложений в резервуарах хранения нефти / В.А. Пильщиков, Ю.В. Еремина, В.С. Цветков и др. // Вестник Самарского государственного технического университета. Сер. Технические науки. – 2014. – № 1 (41). – С. 173-179.
4. Герасимова Е.В. Разработка методики оценки эффективности и подбор растворителей асфальто-смолистых и парафиновых отложений на нефтепромысловом оборудовании: Автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.17.07 / Уфа: Уфим. гос. нефтяной техн. ун-т, 2009. – 24 с.
5. Пат. RU 47770 U1, В 01F 3/04 А. Смеситель для жидкостей и газов / Бедусенко Н.Н., Зорькин Н.Г., Зорькин А.Н., Прохоров А.А., Цветков В.С. № 2005117841/22; заявл. 09.06.2005; опубл. 10.09.2005, Бюл. №25. – 2 с.

Статья поступила в редакцию 18 июня 2015 г.

THE SOLUTION OF PROBLEM OF DISSOLUTION AND UTILIZATION BOTTOM SEDIMENTS IN TANKS FOR OIL AT REFINERY

***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, 446009, Samara region, Russia

Various petrochemicals and refined products have been tested as a solvent for dissolution of asphalt, resin, and paraffin deposits in tanks for oil and oil products. Experiments have been carried out with three different dissolution techniques, which is most likely industrially applicable. Basic guiding principles were formulated for selection of available and efficient solvent for the removing of asphalt, resin, and paraffin deposits. A possibility of involving dissolved deposits of asphalt, resin, and paraffin into refinery process have been considered as a step-ahead solution. Efficient technique of asphalt, resin, and paraffin deposits dissolution have been chosen and recommended for use in industry.

Key words: asphalt-resinous paraffin sediments, tank, solvents, utilization.

*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. (Chem.)), Professor.
Oleg V. Shvetsov, Deputy Head of Department.
Oleg A. Belov, Chief Technologist.*