

УДК 665.614:665.6/.7

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ АСФАЛЬТО-СМОЛО-ПАРАФИНОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ НЕФТЯНЫХ РЕЗЕРВУАРОВ В ТЕХНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Баталина Л.С., Сафин В.А., Вишуренко А.А., Бурюкин Ф.А., Ваганов Р.А.
ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», Красноярск, e-mail: alieva.79@mail.ru

Асфальто-смоло-парафиновые отложения (АСПО) в нефтяных резервуарах являются существенным осложнением при их эксплуатации, так как за счет их накопления существенно снижается полезный объем, а также возникают благоприятные условия для коррозии. С целью подбора оптимального растворителя-удалителя для удаления АСПО из резервуара для хранения нефти нефтеперерабатывающего завода, перерабатывающего западносибирскую товарную малосернистую нефть, проведены экспериментальные исследования по оценке эффективности алифатического (гексан), ароматического (толуол) технических растворителей и их смеси в соотношении 1:1. Выполнен анализ технических характеристик АСПО, таких как температура плавления, содержание воды, массовая доля механических примесей и прочие, определен групповой химический состав. Растворимость АСПО в технических растворителях определяли стандартным методом корзинок при температурах 10, 25, 35, 45, 60 °С в статических условиях и при перемешивании. Установлено, что исследуемый образец АСПО относился к смешанному типу. Наиболее эффективным для удаления АСПО исследованного состава является смесевой растворитель, содержащий как алифатический, так и ароматический компонент. Определены кинетические показатели растворения АСПО. Показаны зависимости эффективности растворения АСПО при различных температурах в статических и динамических условиях. Определено оптимальное время воздействия растворителя на АСПО при оптимальной температуре обработки.

Ключевые слова: асфальто-смоло-парафиновые отложения (АСПО), растворение, удаление, гексан, толуол, температура

STUDY OF THE SOLUBILITY OF ASPHALT-RESIN-PARAFFIN DEPOSITS OF OIL TANKS IN THE TECHNICAL SOLVENTS

Batalina L.S., Safin V.A., Vichurenko A.A., Buryukin F.A., Vaganov R.A.
Siberian Federal University, Krasnoyarsk, e-mail: alieva.79@mail.ru

Asphalt-resin-paraffin deposits (ARPD) in oil tanks are a significant complication of their use. With accumulation of sediment reduces the useful volume of the tank and corrosion occurs. The article presents the results of experiments on the choice of the most effective solvent for ARPD from the oil storage tank of an oil refinery that processes West Siberian marketable low-sulfur oil. Aliphatic (hexane), aromatic (toluene) technical solvents and their mixture in a 1:1 ratio were used. The analysis of technical characteristics of ARPD, such as melting point, water content, mechanical impurities, etc., was determined. The group chemical composition was determined. The solubility of paraffin wax in technical solvents was determined by the standard «basket method» at temperatures of 10, 25, 35, 45, 60 °C under static conditions and with stirring. It is established that the studied sample ARPD was of mixed type. The most effective for removal of paraffin of the investigated composition is a mixed solvent containing both aliphatic and aromatic component. The kinetic indicators of ARPD dissolution are determined. The dependences of the efficiency of dissolving ARPD at different temperatures in static and dynamic conditions are shown. The optimal time of exposure of the solvent to ARPD at the optimum treatment temperature is determined.

Keywords: asphalt-resin-paraffin deposits (ARPD), dissolution, removal, hexane, toluene, temperature

Хранение нефти в нефтезаводских резервуарах сопряжено с необходимостью решения ряда технологических проблем, одной из которых является необходимость периодической зачистки от асфальто-смоло-парафиновых отложений (АСПО). Накопление АСПО приводит к сокращению полезного объема резервуаров и способствует возникновению точечной коррозии. В широком смысле АСПО представляют собой твердую или мажеобразную массу от коричневого до черного цвета. По структуре АСПО является сложной дисперсной системой, в которой дисперсной фазой являются кристаллы твердых парафинов и асфальтены, а дисперсной средой – масла и смолы. Также АСПО содержат в себе эмульгированную воду

с растворенными в ней солями, механические примеси. По химическому составу и физико-химическим свойствам отложения нефтяных резервуаров существенно различаются в зависимости от химического состава нефти, качества ее подготовки и условий хранения.

Технологии предотвращения образования отложений в емкостях базируются на дозировании в продукцию ингибиторов АСПО, в основе действия которых лежат межфазные процессы в нефтяных дисперсных системах (предотвращение образования крупных кристаллов парафинов, в основном за счет образования на поверхности кристаллов адсорбционного слоя) либо формирование условий для легкого удаления кристаллов с металлической по-

верхности оборудования через образование гидрофильных пленок. Несмотря на высокую эффективность ингибиторов АСПО на промыслах и в трубопроводном транспорте, применение их в стационарных условиях резервуарных парках хранения нефти нецелесообразно [1, 2].

Основными методами удаления АСПО из емкостей являются механическая зачистка либо горячая промывка с использованием растворителей-удалителей. В качестве удалителей используются индивидуальные органические вещества и их смеси с добавкой поверхностно-активных веществ, нефть и ее фракции, некоторые виды нефтехимической продукции, а также растворы на водной основе с добавкой ПАВ [1, 3]. Несмотря на широкое распространение данного метода в мировой практике, существует проблема подбора эффективных удалителей применительно к конкретным АСПО и условиям хранения. Как правило, подбор растворителей АСПО осуществляется эмпирически, либо на основе имеющихся у производителя или потребителей сведений об эффективности применения конкретного вещества.

Однако для выбора растворителя АСПО необходимо проведение специальных исследований по определению химического состава АСПО и оценке их эффективности в различных условиях.

Цель исследования: оценить эффективность растворителей различной природы (гексан, толуол и их смесь в соотношении 1:1) для разрушения АСПО западносибирской товарной нефти из нефтяных резервуаров нефтеперерабатывающего завода, а также предварительно определить оптимальные условия воздействия (температура, продолжительность) растворителя на АСПО.

Материалы и методы исследования

Для проведения исследований были отобраны образцы АСПО, извлеченные из резервуара для хранения нефти нефтеперерабатывающего завода, перерабатывающего западносибирскую товарную малосернистую нефть. Образцы представляли собой массу черно-коричневого цвета мазеобразной консистенции, однородную по структуре с характерным жирным блеском. Для образцов определили содержание воды по ГОСТ 2477, механических примесей по ГОСТ 6370, истинную плотность при 20 °С методом гелиевой пикнометрии и температуру плавления по методу Жукова по ГОСТ 4255.

Групповой химический состав АСПО определяли последовательным выделением парафинов и асфальто-смолистых веществ из проб нефтепродуктов н-гексаном, экстракции и адсорбции их на силикагеле с последующей поэтапной десорбцией парафинов смесью толуола и нефраса и асфальто-смолистых веществ спирто-бензольной смесью.

Результаты анализа АСПО представлены в табл. 1.

Таблица 1
Технический анализ образцов АСПО

Наименование параметра	Результаты
Содержание воды, % об.	0,3
Содержание механических примесей, % мас.	2,4
Плотность при 20 °С, г/см ³	1,0
Температура плавления, °С	39,0
Содержание, % мас.:	
смола	11,6
асфальтенов	5,4
твердых парафинов	18,7

Фракции нерастворимые в гексане и толуоле анализировали методом ИК-спектроскопии в Центре коллективного пользования СФУ «Научно-исследовательские методы исследования и анализа новых материалов, наноматериалов и минерального сырья». Спектры исследуемых образцов снимались на спектрометре Nicolet 6700 с использованием приставки Smart Orbit – ATR в диапазоне 4000–400 см⁻¹. Для анализа изготавливались таблетки с бромидом калия спектроскопической чистоты (предварительно прокаленного 4 ч при температуре 600 °С).

Изучение процесса растворения АСПО производили стандартным гравиметрическим методом («метод корзинок») [4] при температурах 10, 25, 35, 45, 60 °С в различных растворителях: гексане, толуоле и бинарной смеси, состоящей из гексана и толуола (ТС) в соотношении 1:1. Исследования проводились в статистических условиях и в динамических условиях при перемешивании в лабораторном шейкере с частотой 100–120 Гц. Эффективность растворителя оценивалась по изменению массы отложений при взаимодействии с растворяемым веществом в течение 4 ч. Оптимальное время растворения АСПО в различных условиях проводили эксперименты при варьировании продолжительности растворения в диапазоне от 30 до 240 мин при температуре 45 °С [4–6].

Результаты исследования и их обсуждение

Результаты ИК-спектроскопии образца АСПО и выделенных из них фракций, нерастворимых в гептане и толуоле, представлены в табл. 2. Структурно-групповой состав определялся по интенсивности характеристических полос поглощения в ИК-спектрах с использованием общей базовой линии с фиксированными точками 1850 и 650 см⁻¹. Для средней молекулы оценивалось содержание метиленовых групп (CH₂) по полосе поглощения 720 см⁻¹, метильных групп (CH₃) по полосе поглощения 1380 см⁻¹, сульфоксидных групп (SO) по полосе поглощения 1030 см⁻¹ и карбонильных групп (CO) в области 1720–1700 см⁻¹ относительно ароматических связей C=C-связей по полосе поглощения 1600 см⁻¹.

АСПО в отличие от прочих фракций, содержат парафино-нафтеносодержащие углеводороды. Фракция, нерастворимая в толуоле,

содержит значительно больше минеральных веществ, чем в прочих образцах, а незначительное количество углеводов, содержащихся во фракции, представлено высокоароматизированными соединениями. Фракция, нерастворимая в гептане (преимущественно, асфальтены), содержит наименьшее количество метильных групп и достаточно высоко ароматизирована, по сравнению с АСПО. Кроме того, все исследованные фракции АСПО содержали в своем составе фенольные гидроксильные группы, связанные водородными связями, на что указывает наличие дополнительных

полос при более низких частотах ($3550-3200\text{ см}^{-1}$), чем для $-OH$ при уменьшении интенсивности поглощения «свободной» гидроксильной группы.

При экспериментах по определению растворимости АСПО, были получены следующие результаты.

На рис. 1 и 2 представлены результаты расчета полноты растворения образца АСПО и растворяющей способности [3, 7, 8] растворителей в тестируемых растворителях, при различных температурах, в статистических и в динамических условиях соответственно.

Таблица 2

Спектральные коэффициенты фракций АСПО

Образец	Ароматичность (1600/1460)	Длина заместителя CH_3/CH_2 (2920/2850)
АСПО	0,13	1,36
Фракция, нерастворимая в гептане	0,51	1,15
Фракция, нерастворимая в толуоле	0,76	1,21

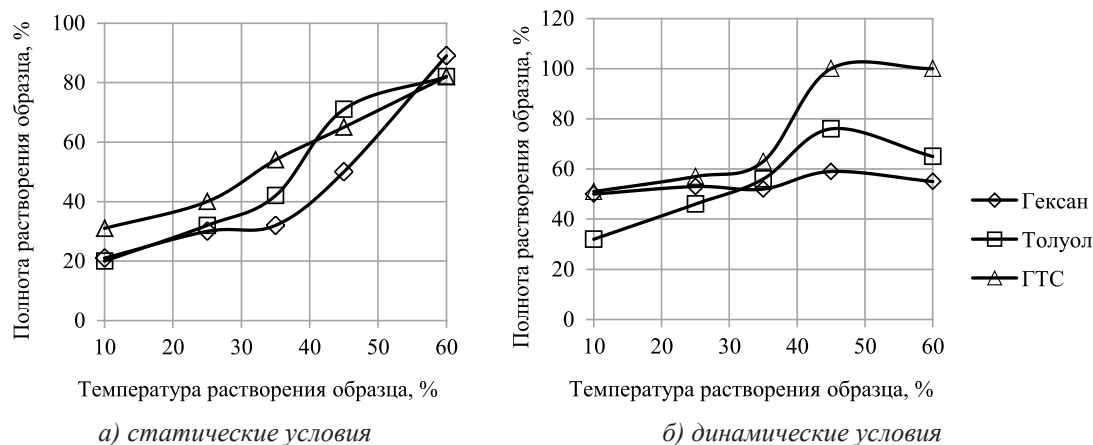


Рис. 1. Полнота растворения образца АСПО в статических условиях

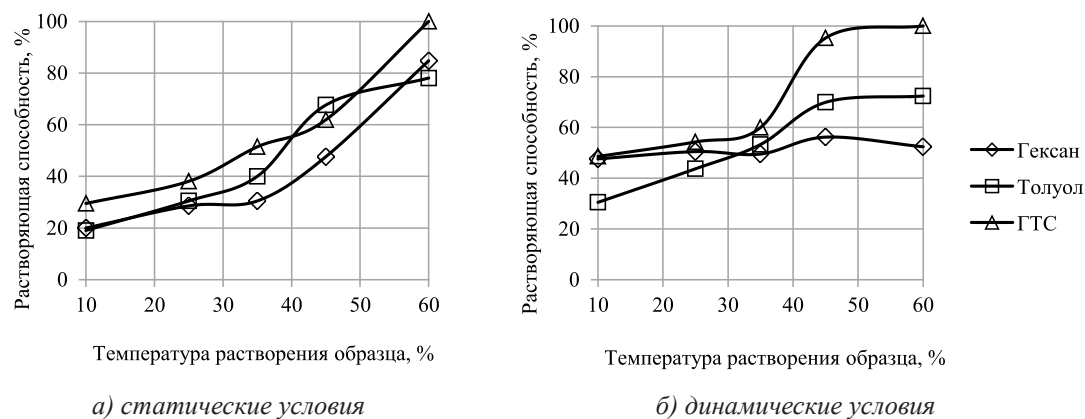


Рис. 2. Растворяющая способность растворителей

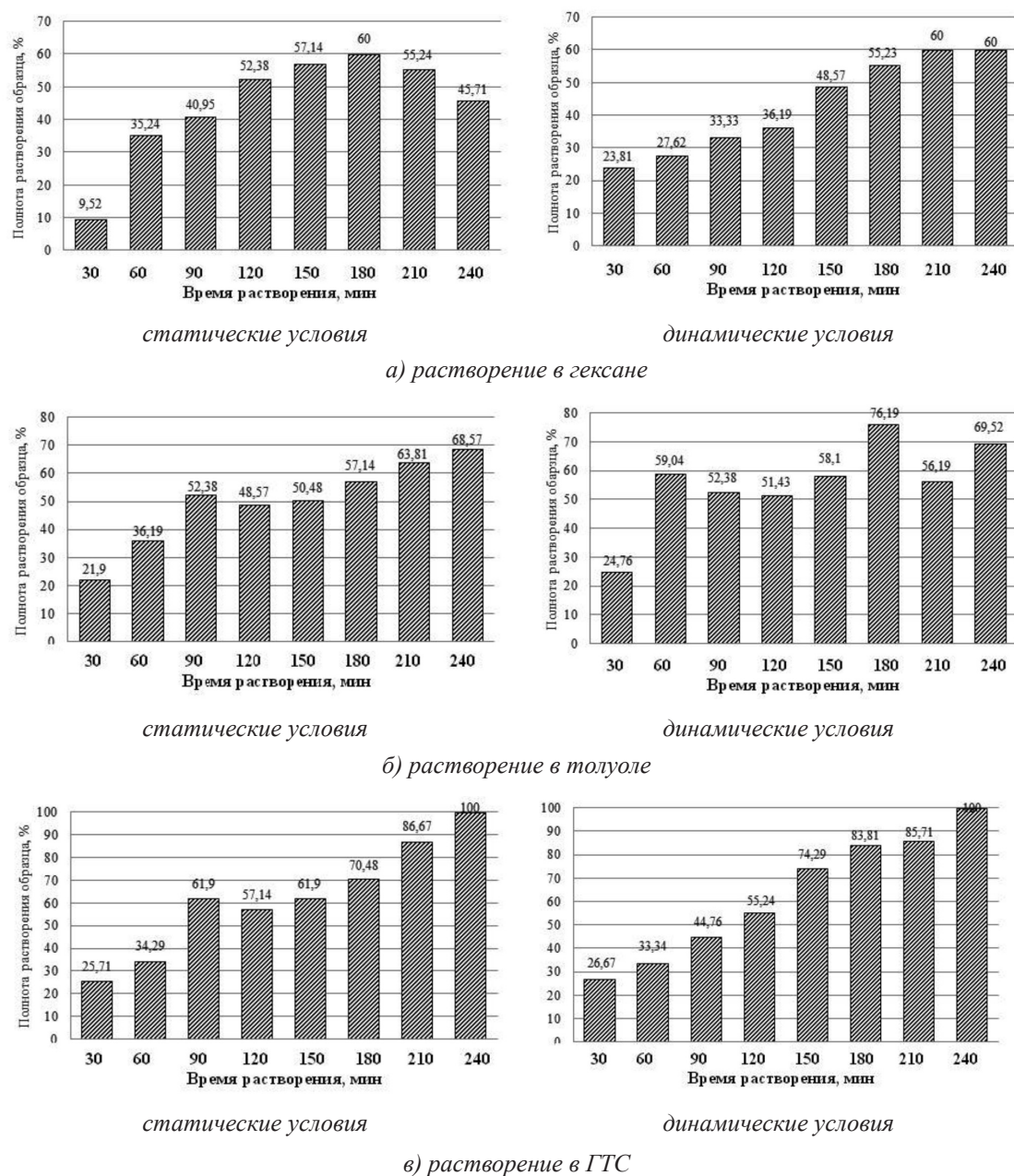


Рис. 3. Растворимость АСПО во времени

Известно, что процесс растворения АСПО включает два основных этапа: удаление связующего агента (в основном смолы) с оголением агломератов асфальтенов и парафинов, дальнейшее растворение которых зависит от состава растворителя. Исходя из полученных данных (табл. 1), исследуемый образец АСПО относится к смешанному типу.

Из графика эффективности растворения в статических условиях видно, что растворение АСПО при обработке любым из растворителей существенно зависит от температуры. При этом, в отличие от толу-

ола и ГТС, для гексана характерно малое изменение растворимости при повышении температуры вплоть до температуры начала плавления АСПО. Для толуола характерно повышение растворимости до определённой точки, соответствующей 45°C, что связано с явлением пересыщения раствора растворяемым компонентом. Указанный эффект сопровождается перегибом на кривой растворимости как при измерениях в статических, так и динамических условиях. Температурную зависимость растворения в толуоле и ГТС также подтверждают и ре-

зультаты, полученные при измерении растворимости в динамике. Обращает на себя внимание тот факт, что растворимость в гексане в динамических условиях практически не зависит от температуры. В целом повышение температуры растворения АСПО для динамических условий выше 45 °С нецелесообразно.

Для толуола максимум растворяющей способности приходится на 40–45 °С для статических условий, а для гексана и ГТС – максимум в условиях эксперимента не достигнут. Для динамических условий максимум для всех растворителей приходится на 40–45 °С.

Определив подходящий температурный режим растворения АСПО, был проведен эксперимент по установлению оптимального временного режима контакта растворителя с донными отложениями (рис. 3).

Анализ полученных данных показал, что растворение АСПО в исследуемых растворителях относится к классу реакций с максимальной начальной скоростью. В случае толуола и ГТС данный факт можно объяснить достаточно высокой химической активностью растворителей, а в случае гексана – влиянием температуры. Однако с повышением степени растворения скорость процесса плавно снижается, что связано с расходом растворимой массы.

С точки зрения экономической эффективности процесса воздействия растворителя-удалителя АСПО на донные отложения целесообразно ограничить продолжительность процесса минимальным временем, достаточным для эффективного растворения АСПО. Так, для гексана время в статических условиях можно ограничить 180 минутами, а в динамических – 210 минутами. Для толуола 210 минут в статике и 180 минут в динамике; для ГТС 240 минут и в статических, и в динамических условиях.

Заключение

Установлено, что АСПО нефтяных резервуаров для хранения товарной западно-

сибирской малосернистой нефти относятся к смешанному типу. Экспериментально показано, что наиболее эффективным для их удаления является растворитель, содержащий как ароматические, так и алифатические углеводороды. Оптимальной температурой для удаления АСПО является 40–45 °С, продолжительность обработки – от 3 ч.

Список литературы

1. Николаев А.В., Диденко В.С. Подбор и оценка эффективности растворителей асфальтосмолопарафиновых отложений на этапе проектирования обустройства месторождений высокопарафинистых нефтей // Нефтепромысловое дело. 2014. № 4. С. 45–48.
2. Иванова М.С., Томский К.О. Использование нефраса в борьбе с АСПО в условиях Иреляхского месторождения // Труды РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина. 2016. № 3 (284). С. 137–143.
3. Пильщиков В.Л., Еремина Ю.В., Цветков В.С., Пимерзин А.А., Швецов О.В., Белов О.А. Решение проблемы удаления и утилизации донных отложений из резервуаров хранения нефти НПЗ // Вестник Самарского государственного технического университета. Серия Технические науки. 2015. № 3 (47). С. 188–194.
4. Ахметов А.Ф., Нуриязданова В.Ф., Герасимова Е.В. Лабораторная методика определения эффективности растворителей асфальто-смоло-парафиновых отложений (АСПО) // Башкирский химический журнал. 2008. Т. 15. № 2. С. 161–163.
5. Сладовская О.Ю., Башкирцева Н.Ю. Оценка эффективности растворителя для удаления асфальто-смоло-парафиновых отложений парафинового и асфальтенового типа // Вестник технологического университета. 2015. Т. 18. № 10. С. 88–90.
6. Иванова И.К. Исследование процесса растворения асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО) в различных углеводородных системах для определения эффективности при удалении отложений // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2013. № 4. С. 20–23.
7. Иванова И.К., Шиц Е.Ю. Новый подход для оценки эффективности растворителей асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО) // Нефтепромысловое дело. 2011. № 1. С. 24–28.
8. Иванова И.К., Шиц Е.Ю., Калачева Л.П. Способ определения и оценки эффективности растворителей асфальтосмолопарафиновых отложений // Патент РФ 2520954. Патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем нефти и газа Сибирского отделения Российской академии наук (ИПНГ СО РАН) 2013. Заявлено 12.03.2013, опублик. 27.06.2014.