

ИССЛЕДОВАНИЕ АЛГОРИТМОВ И МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА
ОТЛОЖЕНИЙ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ НЕФТИ И ГАЗА

Эргашев Шерали Хусан угли
sheraliergashev91@gmail.com

Аннотация. Отложения в технологическом оборудовании переработки углеводородного сырья приводят к серьезным потерям эффективности и производительности установок и в конечном итоге могут вывести из строя дорогое оборудование, ухудшить показатели товарной продукции, привести к дезактивации катализаторов. Известно, что для разрушения и удаления различных отложений необходимо использовать разные методы и техно-логические режимы, в связи с этим исследование состава отложений является необходимым этапом работ по борьбе с ними. В настоящее время отсутствуют стандартные методы комплексного анализа отложений, которые позволяли бы системно описать их химический и компонентный состав. В статье представлены алгоритм и методы определения состава отложений, а также обработка и интерпретация полученных результатов.

Ключевые слова: отложения из технологического оборудования, методы анализа отложений, компонентный состав отложений, нефтепереработка, газопереработка

RESEARCH OF ALGORITHMS AND METHODS FOR DETERMINING THE
COMPOSITION OF DEPOSITS IN OIL AND GAS PROCESSING

Ergashev Sherali
sheraliergashev91@gmail.com

Abstract. Deposits in the process equipment of hydrocarbon feedstock processing lead to serious losses of efficiency and productivity of installations and, of course, can eventually put the equipment out of operation, worsen the performance of marketable products, lead to deactivation of catalysts. It is known that for destruction and removal of various deposits it is necessary to use different methods and technological modes, in this connection research of deposits composition is a necessary stage of works on their control. At present there are no standard methods of complex analysis of deposits, which would allow to systematically describe their chemical and component composition. The presents an algorithm and methods for determining the composition of deposits, as well as the processing and interpretation of the results obtained.

Keywords: deposits from process equipment, methods of deposit analysis, component composition of deposits, oil refining, gas processing

Введение

Среди проблем нефтеперерабатывающей промышленности, снижающих эффективность процессов и ухудшающих показатели энерго-и ресурсосбережения, экологическую безопасность, занимает особое место образование отложений в технологическом оборудовании. Состав и свойства отложений из технологического оборудования нефте-и газопе-реработки зависит в первую очередь от генезиса отложения: нативные, выносимые из пластовых пород, и техногенные, образующиеся в процессах

переработки углеводородного сырья. Ввиду наличия многочисленных факторов (параметров технологического процесса, степени «зрелости» отложений, характеристики углеводородного сырья), влияющих на процесс формирования отложений, состав и свойства их, могут существенно отличаться.

Формирование отложений из углеводородного сырья представляет собой сложный механизм, который включает в себя такие процессы как [1–3]:

- химические реакции окисления, полимеризации углеводородов и образования кокса и коксоподобных веществ;
- осаждение продуктов коррозии;
- кристаллизация солей;
- осаждение асфальтенов, нерастворимых смол и механических примесей;
- взаимодействие с добавками, внесенными в соответствии с технологическими нормами при эксплуатации скважин и в процессе переработки углеводородного сырья.

Механизм образования отложений представляет собой различную последовательность из нескольких этапов в зависимости от процесса формирования. Формируемые частицы отложений транспортируются в объеме жидкости и проходят через пограничный слой. Далее частицы осадка могут подвергаться реакции на поверхности теплообмена или прикрепляться непосредственно к горячей стенке [1, 4]. Как правило, один из этих этапов управляет всем механизмом в зависимости от термогидравлического состояния потока внутри аппарата. Например, авторы [5] отмечают, что увеличение скорости потока оказывает значительное влияние на уменьшение загрязнения. В работе [6] смоделировали два варианта образования отложений, включающие осаждение асфальтенов и химические реакции. Первый вариант описывается как фазовое равновесие системы, второй представлен в виде двухступенчатой модели.

Результаты моделирования показали, что химические реакции обуславливают более 90 % общего процесса образования отложений. Хотя в литературе имеются исследования по загрязнению оборудования установок первичной перегонки нефти, подавляющее большинство предыдущих работ было в основном сосредоточено на загрязнении осадками и отложении асфальтенов, ни один из авторов не рассматривает детальный механизм загрязнения вследствие химических реакций [7]. Кроме того, на формирование отложений в технологическом оборудовании влияют состав и физико-химические свойства углеводородного сырья [1, 2, 8].

При исследовании поверхности металла змеевика печи установки каталитического риформинга химический анализ отложений на его внутренней поверхности показал наличие в них значительного содержания серы. По данным рентгенофазового анализа отложений установлено, что основную долю в них составляет сульфид железа FeS , далее (в порядке убывания) – смешанные сульфиды и оксиды железа и хрома: FeCr_2S_4 , Cr_2O_3 , FeO , Cr_2S_3 . Сульфиды, по всей видимости, образовались в результате длительного взаимодействия металла змеевика с сероводородом и серосодержащими компонентами прямогонной бензиновой фракции при повышенных температурах. Образование оксидов на внутренних поверхностях труб является результатом окисления металла в процессе выжигания кокса. Результаты исследования внутренней поверхности и сечения труб методом растровой электронной микроскопии с рентгеновским микроанализом позволили

определить, что в состав отложений на поверхности труб и в ее сечении входят сера, кремний, натрий, железо, кислород, углерод [9].

Стандартных методик комплексного анализа состава и свойств отложений в настоящее время не существует, а применение различных методов для исследования физико-химических параметров отложений может привести к существенному расхождению полученных данных, что в дальнейшем вызовет путаницу в интерпретации результатов.

Цель работы – представление алгоритма и методов комплексного анализа отложений для определения их состава, а также обработка и интерпретация полученных результатов.

По составу отложения условно разделяют на три группы: неорганические, углеродистые (коксоподобные, состоящие преимущественно из высокомолекулярных органических и гетероциклических соединений) и смешанные. В свою очередь, неорганические отложения можно разделить на три группы: отложения, в значительной степени растворимые в воде (со-левые отложения); отложения, практически нерастворимые в воде, но растворимые в кислоте низко-температурные накипи, продукты коррозии металлов (окислы металлов), сульфиды металлов и др.); отложения, нерастворимые ни в воде, ни в кислоте (кремнийсодержащие соединения, в т. ч. антивспениватели, горные породы).

Алгоритм определения состава отложений

Алгоритм определения состава отложений начинается с идентификации отложения, места и условий его отбора, описания его внешнего вида. На анализ могут быть представлены сухие или влажные отложения, двухфазные системы, содержащие твердую часть в жидкости. В последнем случае необходимо разделить твердую фазу от жидкости путем отстаивания, декантации, фильтрования или центрифугирования. Отделенная жидкая фаза также подвергается анализу, т. к. она может быть генетически связана с твердой фазой отложения. Если это углеводородная среда, то по возможности для нее кроме внешнего вида определяют плотность, показатель преломления, содержание элементов, в частности содержание серы. Для водной фазы, если вода есть составляющая технологического потока, по возможности определяют те же параметры, а также рН, состав катионов и анионов, щелочность и т. п. Далее представлен алгоритм действий по анализу твердой фазы отобранной пробы.

Подготовка отложений для анализа

При описании внешнего вида отложения отмечают цвет, запах, консистенцию и структурные характеристики: рассыпчатость, плотная масса, слоистость, комковатость. Сухие отложения могут представлять аморфную или кристаллическую массу, а также смешанную. В случае присутствия кристаллов целесообразно провести микроскопический анализ, т. к. форма, размер, цвет кристаллов могут указывать на присутствие определенных соединений.

Для получения достоверной информации о со-ставе отложения анализу подвергают представительную среднюю пробу, которую получают путем измельчения крупных включений до получения тонкодисперсного порошка, просеянного через сито с диаметром ячейки 0,25 мм. После тщательного перемешивания полученной массы объем пробы сокращают до необходимого количества посредством квартования, получая таким образом

среднюю пробу. Подготовленную пробу хранят в плотно закрытой склянке. Перед взятием навески пробу в склянке тщательно перемешивают.

Определение доли ферромагнитных компонентов

Продукты коррозии, входящие в состав отложений, состоят из соединений, нечувствительных к магнитному воздействию, и ферромагнитных компонентов (оксида железа Fe_2O_3 и сульфида железа FeS). Соотношение этих компонентов вкупе с другими результатами анализа дает информацию о химическом составе отложений, также о коррозионном износе металла, с которого взят образец отложения.

Сущность метода заключается в отделении ферромагнитных компонентов путем извлечения их из пробы отложения за счет притягивания к постоянному магниту. Для этого рассыпают взвешенную пробу отложений на лист плотной бумаги и медленно проводят над поверхностью бруском магнита, завернутым в бумагу или ткань. Количество налипших частиц взвешивают и получают отношение ферромагнитных компонентов к общему количеству отложения.

Растворимость в органических растворителях

В основе метода заложена различная растворимость органических веществ, входящих в состав отложений, в различных растворителях. Последовательную экстракцию органическими растворителями применяют для извлечения и примерного количественного определения содержания различных групп углеводородов и гетероатомных соединений. Парафиновые углеводороды извлекают с помощью алкилатной фракции (смесь насыщенных углеводородов с числом атомов углерода от 5 до 8), например, используя петролейный эфир. Алкилароматические углеводороды числом циклов не более трех растворимы в бензоле, более тяжелые ароматические углеводороды извлекаются ацетоном, ксилолом. Спирто-бензольной смесью экстрагируют смолистые вещества, асфальтеновые – четыреххлористым углеродом. После каждой экстракции отложение декантируют и дают ему высохнуть при комнатной температуре. Разница в массе отложения до и после экстракции используется для приблизительной количественной оценки органических компонентов.

Экстрагирование органическими растворителями можно проводить в аппарате Сокслета. Наиболее часто употребляемым растворителем является спирто-толуольная смесь. После экстракции растворитель отгоняют, а выделенные соединения взвешивают.

Определение содержания серы общей и углерода

Информацию о содержании в отложении углеродистых или коксоподобных и серосодержащих веществ можно получить путем сжигания пробы по аналогии со стандартным методом определения общей серы по ГОСТ 1437–75, а количество углерода по известным методикам анализа содержания кокса в катализаторах посредством улавливания диоксида углерода.

Метод определения серы основан на сжигании навески отложения в струе воздуха, улавливании образующихся сернистого и серного ангидридов раствором перекиси водорода с серной кислотой и титровании раствором гидроксида натрия. Массовую долю серы рассчитывают по объему раствора гидроксида натрия, израсходованного на титрование раствора после сжигания отложения с учетом массы взятой навески отложения.

Сущность метода определения содержания углерода (кокса) заключается в сжигании углеродистых отложений в атмосфере кислорода с последующим окислением оксида

углерода (II) до оксида углерода (IV) в присутствии гранулированной окиси меди. Образовавшийся оксид углерода (IV) поглощают сорбентом – аскаритом, по привесу которого рассчитывают количество углерода. Поглощение углекислого газа аскаритом сопровождается выделением тепла и изменением цвета аскарита.

Обобщение полученных данных

Задача определения компонентного состава отложений решается на основании полученных результатов комплексного анализа. Всесторонний подход приведенного аналитического алгоритма позволяет с использованием химических формул возможных соединений, растворимости компонентов, внешнего вида, путем пошагового пересчета различных комбинаций элементов в соединения, образование которых наиболее вероятно для испытуемого отложения с учетом технологического режима, при котором работает оборудование. Так, например, обнаруженное количество серы может быть представлено в виде серы элементной (если наблюдались желтые вкрапления), сераорганических соединений, растворимых или нерастворимых в воде сульфидов и сульфатов, и т. п.

Таким же образом железо может присутствовать в пробе в виде сульфатов или сульфида, или других солей, или оксидов, причем в последних можно количественно определить содержание магнетита (Fe_3O_4) и низших окислов железа (FeO). Соотношение карбонатов и сульфидов помогает уточнить их содержание в отложении вкупе с результатами по содержанию анионов в водной вытяжке и солянокислом растворе. Внешний вид отложения, содержащаяся в нем кристаллическая фаза также может указывать на возможные соединения.

Заключение

Приведенный алгоритм и набор методов исследования отложений из технологического оборудования дают возможность определить компонентный состав отложений. В зависимости от используемого набора аналитических методов может быть получена достаточно емкая информация по содержанию тех или иных органических или неорганических соединений. Эта информация может быть полезной для выбора методов предотвращения образования отложений или их удаления из технологического оборудования.

1. Salnikova T. V., Tumanyan B. P., Pivovarova N. A., Vlasova G. V., Kozyrev O. N., Kolosov V. M. Deposit formation in equipment for the petroleum and natural gas industry // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. 2022. Vol. 58. N. 3. P. 493-501. DOI: 10.1007/s10553-022-01413-4.
2. Колосов В. М., Власова Г. В., Пивоварова Н. А., Неупокоев В. А. Проблемы образования отложений в технологическом оборудовании при переработке газового конденсата // Газовая промышленность. 2019. № 3. С. 73–82.
3. Rammerstorfer E., Karner T., Siebenhofer M. The kinetics and mechanisms of fouling in crude oil heat transfer // Heat Transfer Eng. 2019. Vol. 41 (2). P. 691–707. DOI: 10.1080/01457632.2018.1564202.
4. Kerraoui I., Mahdi Y., Mouheb A. CFD investigation of fouling mechanisms in the crude oil preheat network // Article in Heat and Mass Transfer. 2021. Vol. 57. P. 1411–1424. DOI: 10.1007/s00231-021-03040-x.
5. Emani S., Yusoh N. A., Gounder R. M., Shaari K. Z. K. Effect of operating conditions on crude oil fouling through CFD simulations // International journal of heat and technology. 2017. Vol. 35, N. 4. P. 1034–1044. DOI: 10.18280/ijht.350440.
6. Yang J., Serratos M. G. J., Fari-Arole D. S., Müller E. A., Matar O. K. Crude oil fouling: fluid dynamics, Reactions and Phase Change // Procedia IUTAM 15. 2015. P. 186–193. DOI: 10.1016/j.piutam.2015.04.026.
7. Peyghambarzadeh S. M., Vatani A., Jamialahmadi M. Experimental study of micro-particle fouling under forced convective heat transfer // Brazilian Journal of Chemical Engineering. 2012. Vol. 29 (4). P. 713–724. DOI: 10.1590/S0104-66322012000400004.
8. Coletti F., Hewitt G. F. Crude oil fouling: deposit characterization, measurements, and modeling. Gulf Professional Publishing, 2015. 385 p.