

УДК 534.838.7:665.664/.6666

tatulik_vasileva@mail.ru

**ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ КОЛЕБАНИЙ
НА ХИМИЧЕСКИЙ РАСТВОРИТЕЛЬ ДЛЯ УДАЛЕНИЯ
АСФАЛЬТОСМОЛОПАРАФИНОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ**

**STUDYING THE EFFECT OF ULTRASONIC VIBRATIONS
ON A CHEMICAL SOLVENT TO REMOVE
ASPHALT-RESIN-PARAFFIN DEPOSITS**

*Муфтахова Э.Д., Васильева Т.В.,
Хафизов И.Ф., доктор технических наук, профессор,
Хафизов Ф.Ш., доктор технических наук, профессор,
Султанов Р.М., доктор химических наук, профессор,
Уфимский государственный нефтяной
технический университет, Уфа*

*Muftakhova E.D., Vasilyeva T.V.,
Khafizov I.F., Khafizov F.Sh., Sultanov R.M.,
Ufa State Petroleum Technological University, Ufa*

Одной из важных проблем, возникающих при транспортировке, хранении и переработки нефти, является образование асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО) на стенках промышленного оборудования. АСПО представляет собой сложную углеводородную смесь, которая зачастую препятствует работе нефтяных технологических систем и установок. Образовавшиеся на стенках оборудования отложения затрудняют перекачивание нефти, что может привести к аварийным состояниям и возгоранию. Широко распространенным способом удаления АСПО является химический метод, в основе которого – растворение АСПО различными растворителями. Технология этого метода проста в реализации, и его результат обладает длительным эффектом. В настоящее время имеется много сведений о воздействии ультразвуковых волн на протекание химических реакций и на растворимость веществ.

В связи с этим в статье описаны лабораторные испытания, в которых изучалось влияние ультразвука на моющую, растворяющую и диспергирующую способности химических растворителей АСПО. Представлены результаты проделанных испытаний и сравнительный анализ показателей эффективности испытуемых растворителей с воздействием на них ультразвуковыми колебаниями.

Ключевые слова: асфальтосмолопарафиновые отложения, ультразвуковые колебания, химический растворитель, диспергирующая способность, моющая способность, растворяющая способность.

One of the important problems during transportation, storage and processing of oil is the formation of asphalt-resin-paraffin deposits (ARPD) on the walls of the manufacturing equipment. ARPD is a complex hydrocarbon mixture, which often interferes with the operation of oil technological systems and installations. The sediments formed on the walls of the equipment make it difficult to pump oil, which can later lead to emergency conditions and fire. A widespread method of removing paraffin is a chemical method, based on dissolving paraffin from various solvents. The technology of this method is simple to implement and its result has a long-lasting effect. Currently, there is a lot of information about the effects of ultrasonic waves on the course of

chemical reactions and on the solubility of substances. In this regard, the article describes laboratory tests in which the effect of ultrasound on the washing, dissolving and dispersing abilities of chemical paraffin solvents was studied. The results of the tests performed and a comparative analysis of the performance indicators of the tested solvents with exposure to ultrasonic vibrations are presented.

Keywords: asphalt-resin-paraffin deposits, ultrasonic vibrations, chemical solvent, dispersing ability, washing ability, dissolving ability.

При эксплуатации нефтепромыслового оборудования на внутренней поверхности образуется сложная углеводородная смесь, в состав которой входят твердые парафиновые углеводороды и смолисто-асфальтеновые вещества, которые формируют асфальтосмолопарафиновые отложения (АСПО) [1]. Образование АСПО приводит к частичному изменению состава нефти, к уплотнению стенок нефтепромыслового оборудования, что уменьшает эффективность работы нефтедобывающих и нефтеперерабатывающих устройств и может привести к аварийным ситуациям.

В зависимости от природы нефти и содержания в ней твердых углеводородов, а также в зависимости от места отбора проб в состав АСПО входят [2, 3]:

- парафины (20-70 % по массе);
- асфальто-смолистые вещества (АСВ) (20-40 % по массе);
- силикагелевые смолы (массой 5-30 %);
- вода (от долей до нескольких процентов по массе);
- связанная нефть с массой до 60 %;
- механические примеси (1-10 % по массе);
- сера с массовым содержанием до 2 %.

Технология борьбы с АСПО ведется в основном по двум направлениям: предупреждение формирования отложений и удаление уже образовавшихся.

К первому виду борьбы можно отнести: использование защитных покрытий; химические методы (смачиватели, модификаторы, депрессаторы, диспергаторы); физические методы (вибрацион-

ные, ультразвуковые, воздействие электрических и электромагнитных полей). Второй вид борьбы включает следующие методы: тепловые методы (промывка горячей нефтью или водой в качестве теплоносителя, острый пар, электропечи, индукционные подогреватели, реагенты, при взаимодействии с которыми протекают экзотермические реакции); механические методы (скребки, скребки-центраторы); химические (растворители и удалители) [4, 5].

Одним из наиболее распространенных и эффективных методов является удаление сформировавшихся отложений с помощью введения химического растворителя. Выбор растворителя – процесс трудоемкий и зависит от состава АСПО. Так как асфальтосмолопарафиновое отложение является многокомпонентным веществом, то в состав растворителя должно входить не одно вещество, а целый комплекс веществ, основными элементами которых чаще бывают ароматические и алифатические углеводороды. Нередко в химический растворитель добавляют поверхностно-активные вещества (ПАВ), которые являются смачивающими реагентами, формирующими защитную гидрофильную пленку и препятствующими прилипанию гидрофобных кристаллов парафина к стенкам труб.

Для достижения характерного эффекта в процессе удаления АСПО нередко прибегают к использованию ультразвукового (УЗ) воздействия в сочетании с химическим. Воздействия УЗ волн на вещество уже давно изучены и известно, что они могут совершать изменения агрегатного состояния вещества, диспергировать его [6], влиять на протекание химического процесса, изменять скорость вза-

имного проникновения молекул между веществами, усиливать реакции и технологические процессы, а также значительно воздействовать на растворимость вещества.

Поиск эффективного растворителя для АСПО чаще всего проводится экспериментальным методом. Известна лабораторная методика по определению эффективности растворяющей и диспергирующей способностей растворителя АСПО, разработанная на основании единых технических требований по основным классам химических реагентов № П1-01.05 М-0044 [7].

В первую очередь образцам АСПО придают форму шариков диаметром 1 см и затем определяют их вес с помощью аналитических весов с точностью 0,005 г. Для этого шарики укладывают на заранее взвешенную металлическую сетку, выполненную в форме корзинок диаметрами 2 см, высотой 2 см и с размерами ячеек 0,1x0,1 см. После взвешивания данную корзинку с шариками АСПО помещают в колбу ёмкостью 150 см³, куда заранее наливают испытуемый растворитель в соотношении 10 г на 1 г АСПО, так, чтобы растворитель целиком обволакивал образец отложений. Опыт выполняют 6 часов или менее при полном растворении образцов. В течение всего испытания регистрируют преобразования физического состояния отложений.

По окончании эксперимента металлическую корзинку с отложениями высушивают на воздухе до постоянной массы и взвешивают ее с остатками на аналитических весах с точностью 0,005 г. Содержимое стеклянной колбы отфильтровывают с помощью воронки Бюхнера. Затем фильтр с остатком высушивают на воздухе до постоянной массы и определяют вес на аналитических весах с точностью 0,005 г.

Обработка результатов проделанного эксперимента проводится в соответствии с формулами из методических указаний ОАО «НК «Роснефть» [7].

Определяется масса фильтрата ($G_{\text{фильтрата}}$), т. е. масса растворителя и растворенной части АСПО в соответствии с формулой (1):

$$G_{\text{фильтрата}} = (G_{\text{АСПО}} + G_{\text{р}}) - (G_{\text{ф}} + G_{\text{кор}}), \quad (1)$$

где $G_{\text{АСПО}}$ – начальная масса образца АСПО, $G_{\text{р}}$ – масса испытуемого растворителя, $G_{\text{ф}}$ – масса остатка АСПО на фильтре, $G_{\text{кор}}$ – масса остатка АСПО на корзиночке.

Находится масса АСПО, растворенного в растворителе ($G_{\text{рч}}$), определяемая в соответствии с формулой (2):

$$G_{\text{рч}} = G_{\text{АСПО}} - (G_{\text{ф}} + G_{\text{кор}}). \quad (2)$$

А также для обработки результатов осуществляется расчет моющей, диспергирующей и растворяющей способностей растворителя.

Моющая способность растворителя определяется в соответствии с формулой (3) и выражается в процентах:

$$\mathcal{E}_{\text{м}} = \frac{G_{\text{АСПО}} - G_{\text{кор}}}{G_{\text{АСПО}}} \cdot 100\%, \quad (3)$$

где $\mathcal{E}_{\text{м}}$ – моющая способность растворителя.

Диспергирующая способность растворителя определяется в соответствии с формулой (4) и выражается в процентах:

$$\mathcal{E}_{\text{д}} = \frac{G_{\text{ф}}}{G_{\text{АСПО}}} \cdot 100\%, \quad (4)$$

где $\mathcal{E}_{\text{д}}$ – диспергирующая способность растворителя.

Растворяющая способность растворителя определяется в соответствии с формулой (5) и выражается в процентах:

$$\mathcal{E}_{\text{р}} = \frac{(G_{\text{АСПО}} - G_{\text{кор}}) - G_{\text{ф}}}{G_{\text{АСПО}}} \cdot 100\%, \quad (5)$$

где $\mathcal{E}_{\text{р}}$ – растворяющая способность растворителя.

По описанной лабораторной методике были проделаны несколько испытаний для образца АСПО с месторождения Татарстана с использованием двух химических растворителей РОХ-1 и РОХ-2 с воздействием на них УЗ колебаний, так и без УЗ воздействия. Воздействие ультразвуком на испытуемые растворители

производилось в течение 1 минуты с различной мощностью. Растворитель РОХ-1 состоит из ароматического углеводорода, растворитель РОХ-2 – из этого же ароматического углеводорода с добавлением ПАВ. В таблицах 1-2 представлены результаты испытаний.

Таблица 1
Результаты экспериментов без использования УЗ воздействия

Растворитель	Номер эксперимента	Исходная масса образца АСПО $G_{АСПО}$, г	Масса растворителя G_p , г	Масса остатка АСПО на фильтре G_f , г	Масса остатка АСПО в корзинке $G_{КОР}$, г	Масса АСПО, растворенного в растворителе ($G_{рч}$), г	Моющая способность растворителя, %	Диспергирующая способность растворителя, %	Растворяющая способность растворителя, %
РОХ-1	1	0,6541	37,50	0,0973	0,0032	0,5536	98,21	12,58	85,80
	2	0,5292	37,50	0,0419	0,0102	0,4771	97,18	7,62	90,06
	3	0,7027	37,50	0,0152	0,0237	0,6638	95,72	3,26	93,38
	4	0,5107	37,50	0,0227	0,0130	0,4750	96,50	4,15	91,08
среднее значение:		0,5992	37,50	0,0443	0,0125	0,5424	96,9	6,9	90
РОХ-2	1	0,7486	37,94	0,2516	0,0148	0,4822	98,02	33,61	64,60
	2	0,6027	37,94	0,2041	0,0198	0,3788	96,70	33,86	62,85
	3	0,6205	37,94	0,2435	0,0067	0,3703	98,92	39,24	59,70
	4	0,5889	37,94	0,2099	0,0084	0,3706	98,60	35,64	62,93
среднее значение:		0,6402	37,94	0,2273	0,0124	0,4005	96,7	30,6	66,1

Таблица 2
Результаты экспериментов с применением УЗ воздействия

Растворитель	Номер эксперимента	Исходная масса образца АСПО $M_{АСПО}$, г	Масса растворителя M_p , г	Масса остатка АСПО на фильтре M_f , г	Масса остатка АСПО в корзинке $M_{КОР}$, г	Масса АСПО, растворенного в растворителе ($M_{рч}$), г	Моющая способность растворителя, %	Диспергирующая способность растворителя, %	Растворяющая способность растворителя, %
РОХ-1	1	0,7411	37,50	0,0833	0,0181	0,6400	98,74	12,42	86,32
	2	0,7305	37,50	0,0837	0,0120	0,6350	99,21	12,31	86,90
	3	0,6560	37,50	0,1122	0,0034	0,5400	99,76	17,38	82,38
	4	0,7242	37,50	0,1763	0,0010	0,5470	99,85	24,33	75,52
среднее значение:		0,7130	37,50	0,1139	0,0086	0,5905	99,4	16,6	82,8
РОХ-2	1	1,2262	37,94	0,3499	0,0034	0,8426	98,94	36,54	62,40
	2	1,1106	37,94	0,3106	0,0220	0,7780	99,21	34,97	64,24
	3	1,1782	37,94	0,4101	0,2270	0,7454	99,42	36,81	62,61
	4	1,1030	37,94	0,3705	0,0325	0,7000	97,98	37,62	60,36
среднее значение:		1,1545	37,94	0,3603	0,0712	0,7665	98,9	36,5	62,4

Сравнивая данные таблицы 1 и 2 можно сказать, что УЗ увеличивает показатели моющей и диспергирующей способностей, а показатель растворяющей способности уменьшает. Увеличение диспергирующей способности происходит за счет расщепления АСПО на более крупные осадки, которые впоследствии уменьшают растворяющую способность.

Для удобного сравнения показателей эффективности растворителей РОХ-1

и РОХ-2 построены гистограммы (рис. 1-3), на которых представлены средние значения их моющей, диспергирующей и растворяющей способностей как для случая без воздействия УЗ на растворитель, так и в случае воздействия УЗ на растворитель. По этим гистограммам легко проследить изменения эффективностей растворителей.

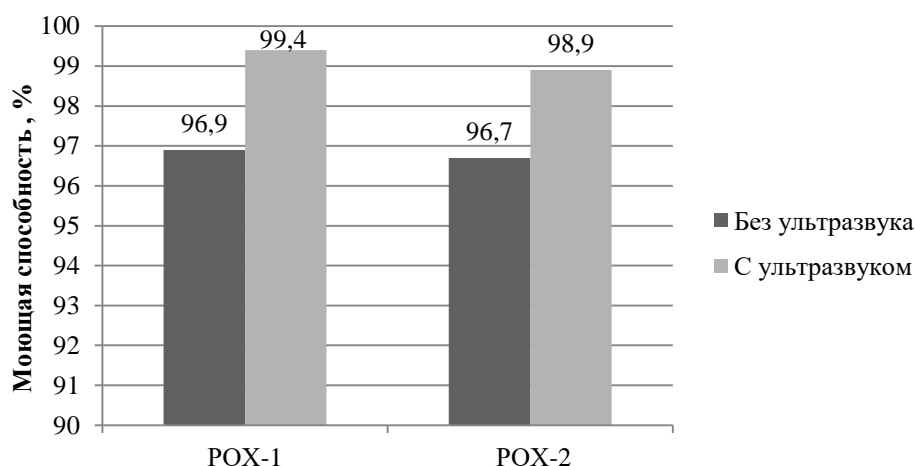


Рисунок 1. Средние значения моющей способности для растворителей РОХ-1 и РОХ-2

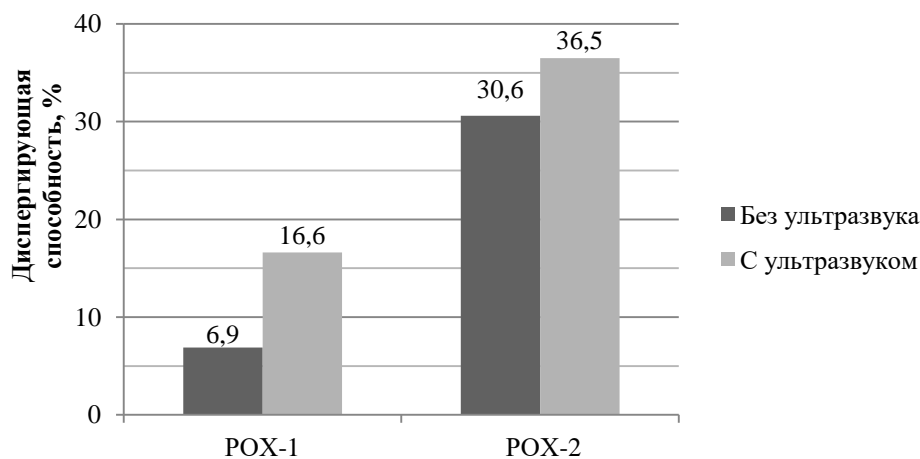


Рисунок 2. Средние значения диспергирующей способности для растворителей РОХ-1 и РОХ-2

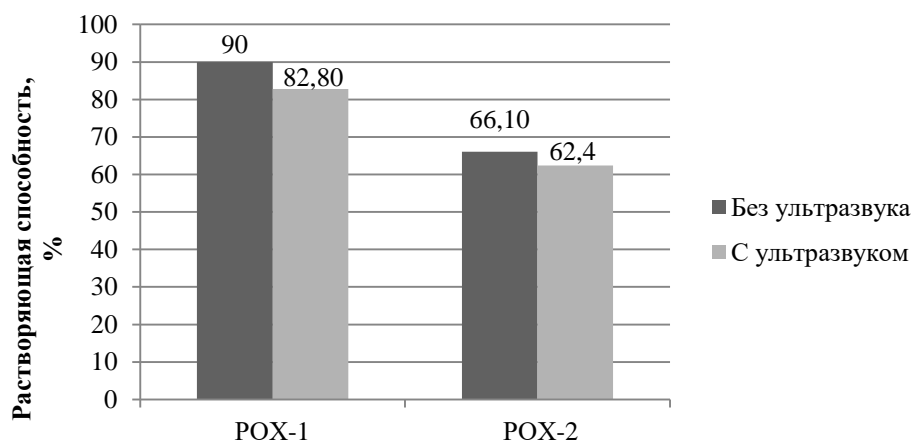


Рисунок 3. Средние значения растворяющей способности для растворителей POX-1 и POX-2

По данным рис. 1-3 видно, что оба растворителя имеют хорошую эффективность очистки от АСПО (имеют моющую способность свыше 96 %) и поэтому могут использоваться в промышленности. Но из-за расхождений в результатах диспергирующей и растворяющей способностей растворителей при использовании УЗ следует определить, где эффективнее применять тот или иной растворитель.

Для очистки магистральных трубопроводов от АСПО лучше всего применять растворитель, у которого диспергирующая способность имеет низкие показатели, а растворяющая способность – высокие. Из-за небольших диаметров магистральных трубопроводов важно, чтобы большая часть АСПО растворилась в моющем растворе и по окончании процесса очистки оставшаяся нерастворенная часть АСПО в виде осадка не затруднила прокачку реагента по трубопроводу. При этом для эффективной очистки достаточно чтобы моющая способность обладала 80-90 %, так как промывка проходит в динамическом режиме и тем самым моющая способность увеличивается. По-

этому для эффективной очистки магистрального трубопровода больше всего подойдет растворитель POX-1 без использования УЗ, обладающий высокой моющей и растворяющей способностями и низкой диспергирующей способностью.

Очистка резервуаров от АСПО проходит в статическом режиме, поэтому важным критерием является высокая моющая способность растворителя. Что касается растворяющей способности и диспергирующей, то требования к ним не столь строги. Резервуары имеют большую емкость и диаметр, поэтому крупные осадки могут создать помеху лишь при сливе отходов, для чего достаточно средних показателей диспергирующей и растворяющей способностей. Но необходимо, чтобы показатель диспергирующей способности не превышал хотя бы 40-50 %. Поэтому для эффективной очистки резервуаров лучше использовать растворители POX-1 и POX-2 с применением УЗ, которые обладают высокими показателями моющей способности и средними показателями диспергирующей способности равными 16,6 % и 36,5 %

Литература

1. Васильева Т. В. и др. Обеспечение пожарной безопасности нефтепромышленного оборудования при удалении АСПО // Материалы 1-й международной научно-практической конференции, посвященной 15-летию кафедры «Пожарная и промышленная безопасность» УГНТУ «Актуальные проблемы и тенденции развития техносферной безопасности в нефтегазовой отрасли». Уфа: Изд-во УГНТУ, 2018. – С. 334–335. URL: http://bibl.rusoil.net/base_docs/UGNTU/Konferentcii/PPB2018.pdf.
2. Персиянцев М. Н. Добыча нефти в осложненных условиях. М., 2000. 653 с.

3. Сергиенко С. Р., Таимова Б. А., Талалаев Е. И. Высокомолекулярные неуглеводородные соединения нефти. М., 1959. 412 с.
4. Тронов В. П. Механизм образования смоло-парафиновых отложений и борьба с ними. М., 1970. 192 с.
5. Хохлов Н. Г. и др. Удаление асфальто-смолистых веществ и парафина из нефтепроводов НГДУ «Южарланнефть» // Нефтяное хозяйство. – 2006. – № 1. – С. 110-111.
6. Хафизов Ф. Ш. и др. Совершенствование конструкции ультразвукового газогидродинамического смесителя // Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов. – 2010. – Вып. 1 (79). – С. 55–60.
7. П1-01.05 М-0044 версия 1.00 Методические указания компании ОАО «НК «Роснефть» Единые технические требования по основным классам химических реагентов. М., 2013. 189 с.

References

1. Vasilyeva T.V., Shayhullina M.M., Khafizov I.F., Permyakov A.V. Obespechenie pozharnoj bezopasnosti neftepromyslovogo oborudovaniya pri udalenii ASPO [Ensuring fire safety of oilfield equipment during removal of paraffin]. Materialy 1-oj mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoy konferencii, posvyashchennoj 15-letiyu kafedry «Pozharnaya i promyshlennaya bezopasnost'» UGNTU «Aktual'nye problemy i tendencii razvitiya tekhnosfernoj bezopasnosti v neftegazovoj otrasli». [Proceedings of 1 International Scientific and Practical Conference dedicated to the 15th anniversary of the department "Fire and Industrial Safety" UGNTU "Actual problems and trends in the development of technospheric safety in the oil and gas industry."] Ufa, UGNTU Publ., 2018. pp. 334–335. (accessed 22.01.2019). (in Russ.).
2. Persiyancev M.N. Dobycha nefiti v oslozhnennyh usloviyah [Oil production in complicated conditions]. Moscow, OOO "Nedra-Biznesentr", 2000. 653 p. (in Russ.).
3. Sergienko S.R., Taimova B.A., Talalaev E.I. Vysokomolekulyarnye neuglevodorodnye soedineniya nefiti [High-molecular non-hydrocarbon compounds of oil]. Moscow, Nauka Publ., 1959. 412 p. (in Russ.).
4. Tronov V.P. Mekhanizm obrazovaniya smolo-parafinovyh otlozhenij i bor'ba s nimi [The mechanism of formation of resin-paraffin deposits and the fight against them]. Moscow, Nedra Publ., 1970. 192 p. (in Russ.).
5. Hohlov N.G., Vagapov R.R., SHagitov Z.M., Mustafin A.S. Udalenie asfal'to-smolistyh veshchestv i parafina iz nefteprovodov NGDU «YUzharlanneft'» [Removal of asphalt-resinous substances and paraffin from oil pipelines of the NGDU "Yuzharlanneft'"]. Neftyanoe hozyajstvo - Oil industry, 2006, No 1, pp. 110-111. (in Russ.).
6. Khafizov F.Sh., Abdullin N.A., Degterev N.S., Khafizov I.F. Sovershenstvovanie konstrukcii ul'trazvukovogo gazogidrodinamicheskogo smesitelya [Design improvement of ultrasonic gas-hydrodynamic mixer]. Problemy sbora, podgotovki i transporta nefiti i nefteproduktov – Problems of Gathering, Treatment and Transportation of Oil and Oil Products, 2010, Issue 1 (79), pp. 55-60. (in Russ.).
7. P1-01.05 M-0044 versiya 1.00 Metodicheskie ukazaniya kompanii ОАО «НК «Rosneft'» Edinye tekhnicheskie trebovaniya po osnovnym klassam himicheskikh reagentov [P1-01.05 M-0044 version 1.00 Methodical instructions of Rosneft Oil Company JSC Uniform technical requirements for the main classes of chemical reagents]. Moscow, ОАО «НК «Rosneft'», 2013. 189 p. (in Russ.).