

Приведені результати досліджень впливу гідродинамічної кавітаційної обробки на фракційний склад нафтопродуктів та сумішей на їх основі з метою підвищення вмісту легких фракцій за рахунок ударного гідрокрекінгу важких вуглеводнів та зниження вмісту сірчаних сполук до прийнятних норм. Встановлені технологічні режими роботи обладнання, при яких досягаються максимальні показники процесу гідрокрекінгу вуглеводнів нафти

Ключові слова: кавітація, гідрокрекінг, гідрогенізація, вуглеводні, фракції, бензин, дизель, мазут, сіркоочищення, сорбент

Приведены результаты исследования влияния гидродинамической кавитационной обработки на фракционный состав нефтепродуктов и смесей на их основе с целью повышения содержания легких фракций за счёт ударного гидрокрекинга тяжёлых углеводородов и снижения содержания сернистых соединений до принятых норм. Установлены технологические режимы работы оборудования, при которых достигаются максимальные показатели процесса гидрокрекинга углеводородов нефти

Ключевые слова: кавитация, гидрокрекинг, гидрогенизация, углеводороды, фракции, бензин, дизель, мазут, сероочистка, сорбент

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ФАКТОРІВ НА ЕФЕКТИВНІСТЬ ПРОЦЕСУ КАВІТАЦІЙНОЇ ОБРОБКИ НАФТОПРОДУКТІВ

І. О. Лаврова

Кандидат технічних наук, доцент
Кафедра технології палива та вуглецевих матеріалів*

E-mail: inlavr@rambler.ru

Аммар Валід Саїд

Аспірант

Кафедра інтегрованих технологій, процесів та апаратів*

E-mail: a81mmar@yahoo.com

*Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»
вул. Фрунзе, 21, р. Харків, Україна, 61002

1. Вступ

Серед відомих гідродинамічних методів впливу на технологічні процеси нафтопереробки, які надають можливість суттєво їх інтенсифікувати, одним з найефективніших є кавітація. Необхідність інтенсифікації обумовлена сучасною тенденцією до поглиблення ступеню переробки вуглеводневої сировини, розширенням сировинної бази нафтопереробних підприємств, використанням сучасних термокаталітичних процесів, що веде до підвищення вмісту до вмісту в вихідній сировині сіркоорганічних сполук та мінеральних солей [1].

У теперішній час найбільшого поширення набули наступні напрями використання кавітаційних процесів [2]:

- гомогенізація двох (або більше) гетерофазних рідин та утворення композитних палив тощо;
- використання механохімічних реакцій розщеплення для збільшення кількості легких вуглеводнів у нафті чи мазуті та зменшення їх в'язкості;
- інтенсифікація процесів сіркоочищення та зне-солування;
- нейтралізація промислових викидних потоків, забруднених органічними речовинами.

2. Теоретичні основи процесу

Під кавітацією в рідині розуміють виникнення заповнених парою і газом порожнин або бульбашок при локальному зниженні тиску в рідині до тиску насиченої пари. Співвідношення вмісту газу і пари в порожнині може бути різним (теоретично від нуля до одиниці). Залежно від концентрації пари або газу в порожнині їх називають паровими або газовими кавернами [3, 4].

Необхідно відзначити, що зниження тиску в рідині до тиску насиченої пари можливо також при кипінні або вакуумуванні рідини. Але ці процеси поширюються за всім обсягом рідини на відміну від кавітації, яка має обмежену область.

Розрізняють гідродинамічну кавітацію, що виникає за рахунок місцевого пониження тиску в потоці рідини, і акустичну кавітацію, що виникає при проходженні через рідину акустичних коливань. Інтенсифікуюча дія гідродинамічної кавітації реалізується за рахунок виникнення пульсуючих тисків, хвилеподібного розрідження-стиснення парогазових бульбашок, руйнівній дії кумулятивних струменів у зонах розвиненої турбулентності, а також хімічними перетвореннями [5 – 7]. Треба сказати, що не всі питання, пов'язані з цим методом впливу на технологічні середовища достатньо вивчені. Особливо це стосується механізмів

фізико-хімічних перетворень вуглеводневої сировини під час кавітаційної обробки.

Проте, завдання утилізації рідких нафтошламів, обробки палив і сировини, створення водопаливних емульсій винятково ефективно вирішується за допомогою апаратів, заснованих на кавітаційних принципах роботи.

3. Дослідження впливу кавітації на нафтопродукти та суміші на їх основі

Метою дослідження є вивчення впливу кавітаційної обробки на фракційний та груповий хімічний склад нафт та нафтових сумішей та вибір оптимальних технологічних умов ведення процесу.

Були проведені дослідження на лабораторних роторно-пульсаційних кавітаторах при різних частотах обертання ротора. Завантажуваний об'єм 10 л суміші; до нафти або нафтової суміші додавалася вода у кількості від 10 до 50 %. В результаті серії дослідів виявилось, що оптимальні результати були отримані при вмісті води 15 %. Середні результати дослідів по розгонках контрольних та прокавітованих зразків наведені в табл. 1 – 3 та на рис. 1 - 3.

Таблиця 1

Показники до і після кавітації сирової нафти

Нафта до кавітації	Нафта після кавітації
$\rho_4^{20}=841 \text{ кг/м}^3$	$\rho_4^{20}=840 \text{ кг/м}^3$
Розгонка	Розгонка
п.к. – 68 °С	п.к. – 75 °С
10 % - 120 °С	10 % - 125 °С
20 % - 150 °С	20 % - 159 °С
30 % - 191 °С	30 % - 193 °С
40 % - 246 °С	40 % - 237 °С
50 % - 281 °С	50 % - 276 °С
60 % - 322 °С	60 % - 303 °С
70 % - 384 °С	70 % - 328 °С
	80 % - 340 °С
Вихід – 73 %	Вихід – 83 %
Залишок – 26,5 %	Залишок – 16,5 %
Втрати – 0,5 %	Втрати – 0,5 %

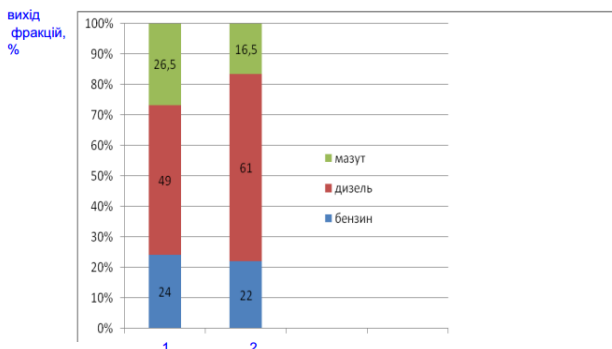


Рис. 1. Вихід фракцій до (1) і після (2) кавітації нафти

Таблиця 2

Показники до і після кавітації експериментальної суміші на основі нафти: 75 % нафти та 25 % альтернативного пального

Експериментальна суміш до кавітації	Експериментальна суміш після кавітації
$\rho_4^{20}=832 \text{ кг/м}^3$	$\rho_4^{20}=833 \text{ кг/м}^3$
Розгонка	Розгонка
п.к. – 62 °С	п.к. – 66 °С
10 % - 128 °С	10 % - 121 °С
20 % - 152 °С	20 % - 149 °С
30 % - 191 °С	30 % - 184 °С
40 % - 231 °С	40 % - 224 °С
50 % - 263 °С	50 % - 257 °С
60 % - 295 °С	60 % - 293 °С
70 % - 330 °С	70 % - 324 °С
78% - 345°С – к.к.	80 % - 338 °С
	85 % - 345 °С – к.к.
Вихід – 81 %	Вихід – 87,5 %
Залишок – 18,5 %	Залишок – 12 %
Втрати – 0,5 %	Втрати – 0,5 %

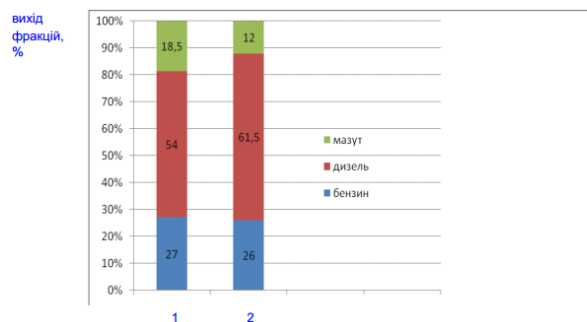


Рис. 2. Вихід фракцій до (1) і після (2) кавітації нафтової суміші з 75 % нафти та 25 % альтернативного пального

Таблиця 3

Експериментальна суміш на основі нафти: 50 % нафти та 50 % альтернативного палива

Експериментальна суміш до кавітації	Експериментальна суміш після кавітації
$\rho_4^{20}=824 \text{ кг/м}^3$	$\rho_4^{20}=824,5 \text{ кг/м}^3$
Розгонка	Розгонка
п.к. – 71 °С	п.к. – 75 °С
10 % - 125 °С	10 % - 127 °С
20 % - 153 °С	20 % - 152 °С
30 % - 174 °С	30 % - 176 °С
40 % - 206 °С	40 % - 209 °С
50 % - 245 °С	50 % - 247 °С
60 % - 275 °С	60 % - 273 °С
70 % - 306 °С	70 % - 303 °С
80 % - 331 °С	80 % - 312 °С
84 % - 342 °С – к.к.	90 % - 340 °С
-	91 % - 341 °С – к.к.
Вихід – 87 %	Вихід – 93,5 %
Залишок – 12 %	Залишок – 6 %
Втрати – 1 %	Втрати – 0,5 %

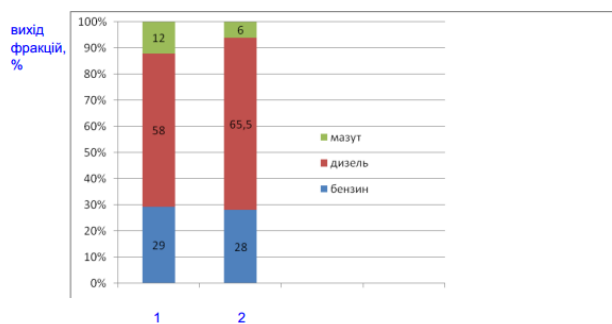


Рис. 3. Вихід фракцій до (1) і після (2) кавітації нафтової суміші (50 % + 50 %)

Узагальнені результати дослідження кавітації нафтових сумішей різного складу наведені у табл. 4 та на рис. 4.

Таблиця 4

Вихід світлих фракцій з нафтових сумішей в залежності від їхнього складу

Вихід світлих фракцій, %		Вміст альтернативного пального в суміші, %	Вміст води в суміші, %
До кавітації	Після кавітації		
73,5	83,5	0	15
81,0	87,5	25	15
87,0	93,5	50	15
83	90,0	100	15
73,5	80,5	0	10
81,0	82,5	25	10
87,0	85,0	50	10
83	86,5	100	10
73,5	78,0	0	5
81,0	80,0	25	5
87,0	82,5	50	5
83	84,5	100	5

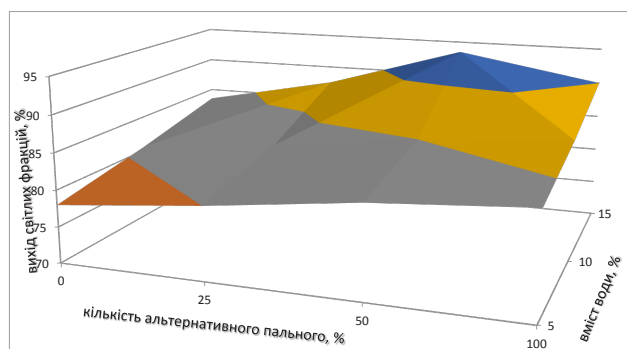


Рис. 4. Вихід світлих фракцій з нафти в залежності від складу пального (вміст альтернативного пального та води)

Під час експериментальних досліджень було показано, що процес кавітації позитивно впливає на збільшення виходу світлих фракцій, зокрема

дизельної. Мазутна фракція, навпроти, зменшується майже вдвічі, за рахунок часткового переходу в дизельну. Частка бензинової фракції «важчає», також поповнюючи дизельну фракцію. Проведення розгонок контрольних зразків згідно [8 - 10] ускладнилось через вміст у нафтах диспергованої води, а після обробки на кавітаторах вода відганялась, не заважаючи основній розгонці.

3. 1. Дослідження чистих нафт

В цій серії дослідів було встановлено вплив таких технологічних чинників, як вміст води у реакційній суміші та частота обертання ротора на ефективність процесу гідрокрекінгу вуглеводнів нафти.

З наведених у табл. 5 та на рис. 5 даних видно, що найбільш ефективним способом було оброблено зразки із вмістом води 20 % при частоті обертання ротора 5000 об/хв. Згідно отриманих результатів, можна зробити висновок про пряму залежність між інтенсивністю кавітації, що визначається в даному випадку тангенціальною швидкістю на робочих органах роторно-пульсаційного апарату, та ступенем перетворення нафти.

Таблиця 5

Вплив частоти обертання ротора та вмісту води в суміші на вихід світлих фракцій

Вихід світлих фракцій, %	Вміст води, %	Частота обертання ротора, об/хв.
80	5	3000
82	10	
85	15	
87	20	
82	5	5000
86	10	
88	15	
93	20	

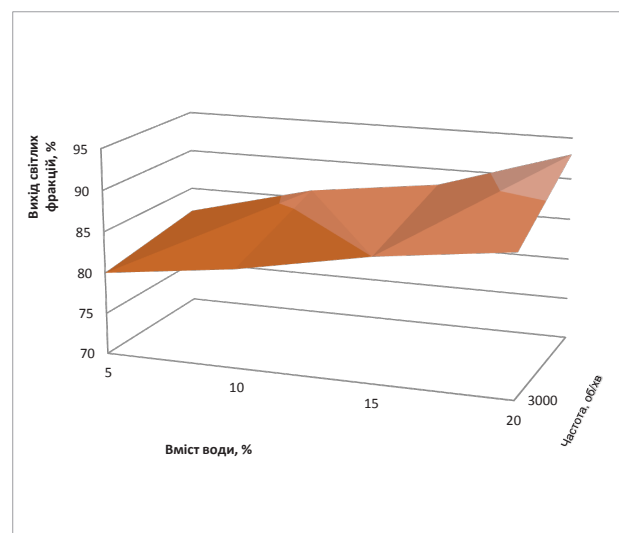


Рис. 5. Вплив частоти обертання ротора та вмісту води в суміші на вихід світлих фракцій

У процесі імпульсної обробки нафт та нафтопродуктів енергія, що виділяється при схлопуванні кавітаційних бульбашок,

використовується для розриву хімічних зв'язків між атомами в молекулах вуглеводнів, одночасно з цим, активно протікають іонізаційні процеси. У випадку обробки ультрадисперсної емульсії вуглеводень – вода, коли в зоні дії кумулятивних струменів та колапсу кавітаційних бульбашок потрапляють одночасно мікрофракції води та вуглеводнів, відбувається одночасно деструкція води з утворенням водню та ударний крекінг важких вуглеводнів з подальшою гідрогенізацією останніх.

З метою виявлення впливу кавітаційної обробки на зміни вмісту хлоридів проводилися досліді на лабораторній установці з чистими нафтами.

Досліджувались прилукська та перещепінська нафти. Вода, що по технології додається до нафти у кавітаторі, вимиває хлориди, значно зменшуючи їхню концентрацію. Показники вмісту хлорид-іонів в нафтах до і після кавітації приведені в табл. 6.

Таблиця 6

Вплив кавітаційної обробки на вміст хлорид-іонів

Нафта	Вміст хлорид-іонів до кавітації, мг/дм ³	Вміст хлорид-іонів після кавітації, мг/дм ³
Прилукська	224	4, 47
Перещепінська	478	13

3. 2. Дослідження дизельного пального

Об'єктом вивчення в цій серії дослідів було дизельне пальне з харківських заправок. Кавітаційна обробка проводилася з метою зниження вмісту загальної сірки. В результаті були отримані позитивні результати як на лабораторній установці, так і на промисловому кавітаційному вузлі (табл. 7).

Таблиця 7

Результати кавітаційної обробки дизельного пального

Дизельне пальне до кавітації	Дизельне пальне після кавітації на лабораторному кавітаторі	Дизельне пальне до кавітації	Дизельне пальне після кавітації на промисловому кавітаторі
$P_4^{20}=823 \text{ кг/м}^3$	$P_4^{20}=826 \text{ кг/м}^3$	$P_4^{20}=822 \text{ кг/м}^3$	$P_4^{20}=822 \text{ кг/м}^3$
$T_{\text{спалаху}}=50 \text{ }^\circ\text{C}$	$T_{\text{спалаху}}=70 \text{ }^\circ\text{C}$	$T_{\text{спалаху}}=53 \text{ }^\circ\text{C}$	$T_{\text{спалаху}}=70 \text{ }^\circ\text{C}$
$S=0,1000 \%$	$S=0,0340 \%$	$S=0,1000 \%$	$S=0,0360 \%$
Розгонка	Розгонка	Розгонка	Розгонка
п.к. – 156 $^\circ\text{C}$	п.к. – 165 $^\circ\text{C}$	п.к. – 156 $^\circ\text{C}$	п.к. – 176 $^\circ\text{C}$
10 % - 198 $^\circ\text{C}$	10 % - 194 $^\circ\text{C}$	10 % - 194 $^\circ\text{C}$	10 % - 195 $^\circ\text{C}$
20 % - 208 $^\circ\text{C}$	20 % - 204 $^\circ\text{C}$	20 % - 205 $^\circ\text{C}$	20 % - 209 $^\circ\text{C}$
30 % - 217 $^\circ\text{C}$	30 % - 214 $^\circ\text{C}$	30 % - 218 $^\circ\text{C}$	30 % - 219 $^\circ\text{C}$
40 % - 231 $^\circ\text{C}$	40 % - 224 $^\circ\text{C}$	40 % - 230 $^\circ\text{C}$	40 % - 229 $^\circ\text{C}$
50 % - 242 $^\circ\text{C}$	50 % - 240 $^\circ\text{C}$	50 % - 242 $^\circ\text{C}$	50 % - 244 $^\circ\text{C}$
60 % - 262 $^\circ\text{C}$	60 % - 255 $^\circ\text{C}$	60 % - 257 $^\circ\text{C}$	60 % - 260 $^\circ\text{C}$
70 % - 280 $^\circ\text{C}$	70 % - 273 $^\circ\text{C}$	70 % - 278 $^\circ\text{C}$	70 % - 279 $^\circ\text{C}$
80 % - 308 $^\circ\text{C}$	80 % - 293 $^\circ\text{C}$	80 % - 300 $^\circ\text{C}$	80 % - 301 $^\circ\text{C}$
90 % - 344 $^\circ\text{C}$	90 % - 321 $^\circ\text{C}$	90 % - 333 $^\circ\text{C}$	90 % - 334 $^\circ\text{C}$
93 % - 360 $^\circ\text{C}$ – к.к.	96 % - 347 $^\circ\text{C}$ – к.к.	93 % - 361 $^\circ\text{C}$ – к.к.	96 % - 365 $^\circ\text{C}$ – к.к.
Вихід – 94 %	Вихід – 97 %	Вихід – 94 %	Вихід – 97,5 %
Залишок – 4,1 %	Залишок – 2,7 %	Залишок – 4,1 %	Залишок – 2,3 %
Втрати – 1,9 %	Втрати – 0,3 %	Втрати – 1,9 %	Втрати – 0,2 %

При кавітації дизельного пального з метою зниження вмісту загальної сірки в суміш пального і води додавали адсорбент. Відомі дані про високу сорбційну ефективність в такого роду процесах природних каоолінів та цеолітів. Як сорбент нами була обрана зелена глина з одного з харківських кар'єрів з такими показниками якості: аморфно-дрібна, з темно-зеленими блискучими включеннями; рН-(4,9-5,0); $S_{\text{заг}} = 0,06 \%$; $Al_2O_3 = 14 \%$; $SiO_2 = 54,8-56 \%$; $Fe_2O_3 = 5,8 \%$; $CaO = 6,8 \%$; $TiO_2 = 0,64 \%$.

Після кавітації суміш відстоювалася протягом кількох годин від води і глини і з неї виділяли дизельне пальне. Використання глини як сорбенту виправдане при роботі з паливом з невисоким вмістом парафінів, а у високопарафіністих паливних глинах сильно набухає, значно ускладнюючи відстоювання пального.

Для цієї серії дослідів бралася вихідне пальне, яке не відповідало показникам якості в частині вмісту сірчаних сполук [5, 6]. Було доведено, що кавітаційна обробка допомогла облагородити його – суттєво знизився вміст сірчаних сполук, дизельне пальне після кавітації стало значно світліше, що свідчить про зниження вмісту ненасичених вуглеводнів, а також про більшу стабільність і нижчу окиснюваність.

4. Висновки

В результаті проведених досліджень показано, що на ефективність процесу гідрогенізації сирової нафти та емульсії «сира нафта-вода» здійснюють вплив режими кавітаційної обробки та кількість води, що додавалася в якості активатора процесів гідрогенізації.

Підтверджено, що при гідрокавітаційній обробці водно-вуглеводневих емульсій відбувається мікрокрекінг молекул нафти та можлива дисоціація водизтворенням водню та подальшою гідрогенізацією важких фракцій. В результаті фракційної розгонки водопаливних емульсій, що були оброблені на кавітаційному стенді, вихід легких фракцій досяг 94%, що підтверджує протікання гідрогенізаційних процесів вуглеводневої сировини, а також утворення водню при гідрокавітаційній обробці.

В процесі обробки нафт та дизельного пального було зафіксовано суттєве зниження вмісту загальної сірки до прийнятних норм, що свідчить про доцільність використання досліджуваного процесу для інтенсифікації сорбційної очистки палив від сірковмісних сполук.

Література

1. Лаврова, І. О. Обґрунтування методу очищення нафт і нафтових дистиллятів від сполук сірки [Текст] / І. О. Лаврова, В. Саїд Амр, К. М. Сорокотяга // Вісник НТУ «ХП», Харків: НТУ «ХП» - 2010 - с. 57 - 61
2. Вітенько, Т. М. Гідродинамічна кавітація у масообмінних, хімічних та біологічних процесах [Текст] / Т. М. Вітенько / Тернопіль: в-во ДТГУ ім. І. Пулюя - 2009 – 224 с.
3. І. Пирсол. Кавітація [Текст] : пер. с англ. - М: «Мир», 1975 – 95С.

4. Арзуманов, З. С. Кавитация в местных гидравлических сопротивлениях [Текст] / З. С. Арзуманов /, М: Энергия, 1978. – 303с.
5. Рождественский, В. В. Кавитация [Текст] / В.В. Рождественский/, Л: Судостроение, 1977. – 248 с.
6. Буйвол, В. Н. Тонкие каверны в течениях с возмущениями [Текст] / В. Н. Буйвол // К: Наукова думка, 1984. – 296 с.
7. Федоткин И. М. Использование кавитации в технологических процессах [Текст] / И. М. Федоткин, А. Ф. Немчин – К: Вища школа, 1984. – 68 с.
8. ГОСТ 9965 – 76. Нефть для нефтеперерабатывающих предприятий. Межгосударственный стандарт. [Текст]. – Введ. 01.01.77. – М.: Изд-во стандартов, 1976. – 6с.
9. ГОСТ 305 – 82. Топливо дизельное. Технические требования. Межгосударственный стандарт. ГОСТ 305 – 82. - [Текст]. – Введ. 01.01.83. – М.: Изд-во стандартов, 1982. – 18с.
10. ГОСТ 2177 – 99. Нефтепродукты. Методы определения фракционного состава. Межгосударственный стандарт. ГОСТ 2177 – 99. - [Текст]. – Введ. 28.05.99. – Минск.: Изд-во стандартов, 1999. – 15с.

В статті наведені результати досліджень фізико-хімічних властивостей блоккополімерів на основі оксидів етилену та пропілену та їх розчинів, які можуть бути використані як деемульгатори нафтових емульсій. Встановлено залежність властивостей блоккополімерів та їх розчинів від вмісту оксietiленових та оксипропіленових груп в молекулі. На основі технологічної придатності відібрані блоккополімери та їх розчини для досліджень їх деемульгуючої здатності

Ключові слова: нафта, емульсія, зневоднення, знесолення, деемульгатор, деемульгуюча здатність

В статье приведены результаты исследований физико-химических свойств блоксополимеров на основе оксидов этилена и пропилена и их растворов, которые могут быть использованы как деэмульгаторы нефтяных эмульсий. Установлена зависимость свойств блоксополимеров и их растворов от содержания оксietiленовых и оксипропиленовых групп в молекуле. На основе технологической пригодности отобраны блоксополимеры и их растворы для исследований их деэмульгирующей способности

Ключевые слова: нефть, эмульсия, обезвоживание, обессоливание, деэмульгатор, деэмульгирующая способность

УДК 665.622.3/4

ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ НЕІОНОГЕННИХ ДЕЕМУЛЬГАТОРІВ НА ОСНОВІ ОКСИДІВ ЕТИЛЕНУ ТА ПРОПІЛЕНУ

О. І. Лазорко

Кандидат технічних наук,

Голова Правління

Публічне акціонерне товариство «Укртранснафта»

вул. Кутузова, 18/7, Київ, 01133, Україна

E-mail: office@ukrtransnafta.com

С. В. Бойченко

Доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри

Кафедра екології

Національний авіаційний університет

просп. Космонавта Комарова, 1, Київ, 03680, Україна

E-mail: chemmology@ukr.net

П. І. Топільницький

Кандидат технічних наук, доцент*

E-mail: topoil@polynet.lviv.ua

Ю. В. Голич

Заступник головного технолога

ПАТ «Укртатнафта»

вул. Свіштовська, 3, м. Кременчук, Полтавська обл., Україна

E-mail: golich@ukrtatnafta.com

В. В. Романчук

Кандидат технічних наук, молодший науковий співробітник*

E-mail: topoil@polynet.lviv.ua

*Кафедра хімічної технології переробки нафти та газу

Національний університет «Львівська політехніка»

вул. Ст. Бандери, 12, м. Львів, Україна, 79013

1. Вступ

Обов'язковим супутником нафти в пласті є вода з розчиненими в ній неорганічними солями. В процесі видобування пластова вода своїм напором витісняє на-

фту із пористої породи до свердловини. В залежності від властивостей пласту, швидкості відбору нафти, її в'язкості та ін. кількість води в нафті може бути різною: від 1-10 % на початковому етапі експлуатації свердловини (утворення емульсії за типом вода в нафті) до