

На правах рукописи

БЕЗЫМЯННИКОВ ТИМУР ИГОРЕВИЧ

**СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ ТРУБОПРОВОДОВ
И РЕЗЕРВУАРОВ НЕФТЕПЕРЕКАЧИВАЮЩИХ СТАНЦИЙ ОТ
АСФАЛЬТОСМОЛОПАРАФИНОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ**

Специальность: 2.8.5. – «Строительство и эксплуатация
нефтегазопроводов, баз и хранилищ» (технические науки)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Уфа – 2022

Работа выполнена на кафедре транспорта и хранения нефти и газа ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет».

Научный руководитель: **Макаренко Олег Анатольевич**
доктор технических наук, доцент

Официальные оппоненты: **Некучаев Владимир Орович**
доктор физико-математических наук,
профессор, Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Ухтинский
государственный технический университет»,
кафедра физики и химии / заведующий
кафедрой

Гумеров Рамиль Рустамович
кандидат технических наук,
Филиал частной компании с ограниченной
ответственностью «САЛЫМ ПЕТРОЛЕУМ
СЕРВИСИЗ Б.В.», отдел нефтепромысловой
химии / начальник отдела

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования «Санкт-Петербургский горный
университет» (г. Санкт-Петербург)

Защита состоится «29» сентября 2022 года в 14:00 на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций 24.2.428.03 при ФГБОУ ВО «УГНТУ» по адресу: 450064, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» и на сайте www.rusoil.net.

Автореферат разослан «___» _____ 2022 года.

Ученый секретарь

диссертационного совета



Султанов Шамиль Ханифович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Проблема образования и накопления в полости труб, емкостей и оборудования асфальтосмолопарафиновых отложений нефти (АСПО) проявляется на всех стадиях технологической цепочки от добычи, сбора и подготовки, до хранения, дальнего транспорта и переработки. Скопление АСПО на внутренней поверхности стенок ведет к снижению проходного сечения труб и полезных объемов емкостей. Образование плотных слоев отложений приводит к заметному росту гидравлического и термического сопротивления, увеличиваются прямые затраты (электроэнергия) и косвенные материально-временные издержки. Наличие значительного слоя донного осадка и АСПО в трубах требует проведения дополнительных подготовительных работ по очистке при обслуживании, ремонте и диагностике. В отдельных случаях, например, для перевода нефтепровода на перекачку светлых нефтепродуктов, очистка его от АСПО и остатков нефти является первостепенной задачей, позволяющей сократить объемы капитальных вложений на реконструкцию объекта целиком. При демонтаже и консервации объектов очистке внутренней полости от остатков продукта и нефтесодержащих загрязнений также уделяется немаловажное значение.

На первый взгляд, задачи и цели очистки резервуаров (РВС) и технологических трубопроводов (ТТ) нефтеперекачивающих станций (НПС) от АСПО имеют много общего с вопросами очистки линейной части (ЛЧ) промысловых и магистральных нефтепроводов (МН). Последние имеют большую предысторию, богатый мировой, отечественный и современный опыт. Разработанные для химической промывки ЛЧ решения не могут быть просто перенесены на задачи очистки РВС и ТТ, что связано с рядом существенных отличий и технологических ограничений при работе на НПС. Так, для очистки РВС и ТТ без их вскрытия все еще отсутствует достаточная теоретическая база и экспериментальные данные, без которых не представляется возможным достичь требуемых технико-экономических показателей работ – сократить стоимость и продолжительность работ без ущерба безопасности и экологичности. Последнее требует выбора рациональной схемы и оборудования, типа химических реагентов, включая возможность их эффективного и безопасного сочетания с учетом их реакционной способности, агрессивности и стоимости. Немаловажными являются вопросы утилизации отработанного моющего раствора и извлечения углеводородов,

в особенности при промывке резервуаров с большим количеством донного осадка, содержащего, как органические (АСПО), так и нерастворимые неорганические компоненты (песок, ил, вода, продукты коррозии и др.). Вопросы контроля степени очистки для последующей сохранности товарных качеств продуктов, как и риски влияния химических реагентов на материалы, выносятся на первый план при технико-экономическом обосновании применяемых методов.

Все перечисленные вопросы и проблемы, не имеющие однозначного решения на сегодняшний день, как и целый ряд других немаловажных факторов – отсутствие камер пуска и приема скребков на ТТ НПС, высокая стоимость углеводородных растворителей и их большое потребление, как и необходимость их эффективной утилизации, препятствуют расширению практики применения химических методов, в том числе для задач перевода МН на перекачку других видов товарной продукции.

Степень разработанности. Еще в 1927 году для восстановления пропускной способности нефтепровода «Грозный – Махачкала» была осуществлена прокачка в течение 10 дней газolina в прямом и обратном направлениях, что способствовало удалению значительного слоя отложений, увеличению эффективного диаметра. В 1932 году нефтепровод «Грозный – Калаус» был промыт бензиновыми и керосиновыми дистиллятами для его перевода на перекачку светлых нефтепродуктов. К наиболее значимому отечественному, еще советским опыту, относятся работы по промывке участков нефтепроводов «Уфа – Омск», «Калтасы – Чекмагуш – Уфа» и «Туймазы – Уфа», что позволило восстановить проектные значения пропускной способности, при этом обеспечив высокое качество очистки труб от остатков нефти и АСПО. К наиболее значимому зарубежному опыту по подготовке нефтепроводов к перекачке светлых нефтепродуктов можно отнести очистку трех трубопроводов в Южном Иране в 1969 году, где была применена многоступенчатая схема промывки последовательной прокачкой растворителей, водных растворов, кислот, щелочей и солевых растворов. Позже аналогичные технологии были предложены компаниями «Continental Pipe Line Co», «Gulf Refining Co», «Gulf Oil Cor» и «Dowell Incorporated». Уже современный опыт связан с решением задач увеличения экспорта высокосортного дизтоплива с модернизированных НПЗ на рынки Европы путем перевода действующих МН «Тюмень – Юргамыш», «Ярославль – Кририши» и «Кририши – Приморск» ПАО «Транснефть» на перекачку нефтепродуктов.

Задачи очистки нефтепроводов от АСПО, включая их перевод на перекачку светлых продуктов, начали решаться научно-исследовательскими организациями страны еще в советскую эпоху. Так, изучением вопроса удаления АСПО нефти углеводородными растворителями и светлыми дистиллятами под руководством ученого Арменского Е.А. занималась лаборатория трубопроводного транспорта НИИ Транснефть (ИПТЭР) с 1962 г. Исследования, связанные с удалением АСПО, и результаты лабораторных и опытно-промышленных испытаний углеводородных растворителей отражены в работах Дизенко Е.И., Мастобаева Б.Н., Новоселова В.Ф., Тугунова П.И. Методы очистки трубопроводов полимерными композициями представлены в работах Ахмадуллина К.Р., Байкова И.Р. и других ученых. При этом в литературе практически отсутствуют достаточные научно-обоснованные сведения о критериях выбора эффективных схем и методов очистки ТТ и РВС НПС, особенно с применением более доступных и дешевых моющих растворов на основе водорастворимых ПАВ. В ранних работах не уделено и достаточного внимания обоснованию целесообразности применения дополнительных методов физико-механического воздействия в процессе химической промывки. Вопрос повышения экологичности работ и более полного извлечения углеводородной части, с целью их полезного использования, также не освещается в более ранних трудах. Последнее приобретает все большую актуальность с ужесточением экологических требований.

Целью диссертационной работы является повышение эффективности работ по промывке технологических трубопроводов и резервуаров нефтеперекачивающих станций от асфальтосмолопарафиновых отложений за счет комбинирования методов химического и физико-механического воздействия.

Основные задачи исследования:

1. Анализ существующих технико-технологических решений, химреагентов и физико-механических методов очистки трубопроводов, оборудования и емкостей от различного рода отложений и остатков продукта.

2. Анализ мирового опыта практического применения методов химической промывки линейной части МН и технологических трубопроводов для восстановления пропускной способности и перевода на перекачку светлых нефтепродуктов.

3. Лабораторные испытания моющих растворов на водной и углеводородной основе, включающие исследование растворяющего и диспергирующего эффектов размыва отложений, в сочетании с методами физико-механического воздействия.

4. Оценка результативности дополнительного ультразвукового воздействия в процессе химической промывки и сорбционной обработки отработанных моющих растворов для повышения показателей эффективности и экологичности работ.

Научная новизна:

1. Впервые предложен метод химической промывки водно-углеводородными моющими растворами, применение которых позволяет снизить требуемые объемы дорогостоящих углеводородных растворителей без ухудшения качества очистки.

2. Экспериментально обоснованы требуемая последовательность обработки донного осадка и взаимное влияние химических реагентов различного типа при их совместном применении для удаления органических и неорганических отложений.

3. Разработана концепция применения утяжеленных водно-углеводородных эмульсий инвертного типа на основе светлых дистиллятов и солевых растворов с ПАВ для размыва АСПО и донного осадка в вертикальных стальных резервуарах.

Теоретическая значимость:

1. Систематизированы существующие технико-технологические решения для очистки трубопроводов и резервуаров от асфальтосмолопарафиновых отложений.

2. Установлена преобладающая роль диспергирующего эффекта при размыве асфальтосмолопарафиновых отложений над растворяющей способностью реагентов.

3. Изучено влияние диспергирующего и теплового эффектов ультразвуковой обработки отложений нефти в водной, углеводородной и эмульсионной средах.

Практическая значимость:

1. Предложен ряд практических рекомендаций по совершенствованию схем химической промывки и рецептуры приготовления моющих растворов для очистки технологических трубопроводов нефтеперекачивающих станций.

2. Разработана технология промывки резервуаров водно-углеводородными моющими растворами с применением ультразвуковой и сорбционной обработки для снижения материально-временных затрат и повышения экологичности работ.

3. Экспериментально обоснована требуемая последовательность совместного применения реагентов различного типа для удаления донного осадка резервуаров.

Методология и методы научного исследования. В ходе исследования применялись как аналитические, так и экспериментальные методы, включающие анализ технико-технологических решений и практического опыта по применению различных методов химической промывки, по результатам которых разработана программа лабораторных испытаний по оценке эффективности моющих растворов и химических реагентов различных марок с образцами отложений товарной нефти и сегментами катушек нефтепровода, влияния эффектов ультразвуковой обработки и сорбционной емкости сорбентов для очистки отработанных моющих растворов.

Положения, выносимые на защиту:

1. По результатам анализа данных опытно-промышленных испытаний и выполненных экспериментальных исследований подтверждена целесообразность смешения углеводородных растворителей с более дешевыми водными моющими растворами, что позволяет улучшить технико-экономические показатели работ при очистке технологических трубопроводов и резервуаров перекачивающих станций.

2. В ходе экспериментальных исследований подтверждена эффективность и целесообразность ультразвуковой обработки зачищаемых резервуаров, как перед их освобождением от товарного продукта, так и в процессе его промывки моющими растворами, в том числе на водной и водно-углеводородной основе, что позволяет значительно усилить диспергирующий эффект отмыва, разрушает диффузионный поверхностный слой отложений и способствует быстрой гомогенизации размытых частиц донного осадка в объеме статически выдерживаемого моющего раствора.

3. Разработанная концепция использования моющих водно-углеводородных растворов инвертного типа в виде стойкой механической мелкодисперсной смеси преобладающего объема тяжелых солевых растворов с водорастворимыми ПАВ в меньшем объеме углеводородных растворителей позволяет снизить материально-временные затраты при зачистке резервуаров от донного осадка без их вскрытия.

4. Лабораторные испытания химических сорбентов для поглощения остатков товарной нефти и светлых нефтепродуктов с зеркала водной поверхности показали

их высокую эффективность для извлечения следов углеводородных компонентов из отработанных моющих растворов с возможностью их легкой утилизации путем обратного растворения без разогрева в товарном продукте или растворителях для последующей коммерциализации или сжигания в качестве котельного топлива.

Степень достоверности и апробация результатов. Отдельные результаты выполненных исследований и основные положения диссертации представлены на четырех научных конференциях общероссийского и международного уровня: XIV Международной учебно-научно-практической конференции «Трубопроводный транспорт – 2019» (г. Уфа, 2019 г.); Международной мультидисциплинарной конференции по промышленному инжинирингу и современным технологиям «FarEastCon – 2019» (г. Владивосток, 2019 г.); 71 научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых УГНТУ (г. Уфа, 2020 г.); Международной научно-технической конференции «Актуальные проблемы транспорта и хранения углеводородных ресурсов при освоении Арктики и Мирового океана» (г. Тюмень, 2021 г.). Материалы докладов и тезисы опубликованы в индексируемых сборниках.

Полученные в процессе исследований научные результаты и разработанные практические рекомендации для улучшения технико-экономических показателей промысловых работ при зачистке резервуаров и технологических трубопроводов от асфальтосмолопарафиновых отложений используются в научно-образовательных целях и на сервисных предприятиях (ФГБОУ ВО «УГНТУ», ООО «Истэкойл»).

Публикации. По материалам диссертационного исследования опубликовано 9 печатных работ, в том числе 4 статьи в ведущих рецензируемых журналах, рекомендованных перечнем ВАК Министерства науки и высшего образования РФ, из которых 1 статья – в журнале, входящем в реферативную базу Web of Science; 1 статья – в журнале, входящем в реферативную базу Scopus, и 4 публикации – в сборниках докладов конференций, индексируемых РИНЦ.

Объем работы. Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения, списка использованной литературы, включающего 179 наименований. Объем работы составляет 199 страниц, имеется 83 рисунка, 37 таблиц, 57 формул и 1 приложение.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель, основные задачи работы, применяемые методы и методология исследований, научная новизна, теоретическая и практическая значимость результатов, основные защищаемые положения, объекты внедрения и степень апробации.

В **первой главе** изложены основные исторические предпосылки появления и основные этапы развития современных методов и средств очистки трубопроводов, резервуаров и оборудования от отложений. Представленный обзор литературы выполнен в виде хронологической последовательности совершенствования средств и методов очистки АСПО. Освещены исследования, которые внесли значительный вклад в развитие данного научного направления в целом, а также применительно к отрасли трубопроводного транспорта нефти. На основании выполненного анализа исторических предпосылок и современных тенденций развития энергетической отрасли страны выделены приоритетные направления и критические технологии, являющиеся ключевыми для дальнейшего совершенствования технологий очистки технологических трубопроводов и резервуаров нефтеперекачивающих станций. К последним, в частности, относятся вопросы перевода избыточных мощностей и невостребованных направлений на перекачку других видов товарной продукции для развития внутреннего рынка – нефтепродуктов, сжиженных углеводородных газов, стабильного газового конденсата, природного газа, а в перспективе и воды.

Во **второй главе** представлены результаты анализа нормативно-технической базы, современных технико-технологических решений и практического опыта по зачистке трубопроводов и резервуаров от АСПО с применением как химических, в первую очередь, так и физико-механических методов, направленных на улучшение технико-экономических и экологических показателей промывочных работ.

Выполнен анализ нормативно-технических документов, регламентирующий требования, порядок и состав работ, порядок применения машин и механизмов для очистки резервуаров и трубопроводов. Представлен обзор современных методов механизированной и роботизированной очистки на базе автономных комплексов с последующей утилизацией образующихся нефтешламов и моющих растворов.

Рассмотрен опыт применения различных технологий химической промывки. Особое внимание уделено промывке растворителями и моющими растворами на основе ПАВ. Обоснованы недостатки химической промывки ЛЧ ТТ, связанные с большими объемами дорогих углеводородных растворителей, что сильно ухудшает технико-экономические показатели метода. Выделены существенные различия при промывке ЛЧ МН и ТТ НПС. Так, в случаях промывки ТТ НПС, где количество АСПО может превосходить предельную концентрацию насыщения растворителя, заключенного в объеме очищаемого контура, при его малой протяженности, в особенности для коллекторов меньшего диаметра (Ду500 и ниже), в связи с чем объемов циркулирующего растворителя уже может быть недостаточно (Рисунок 1).

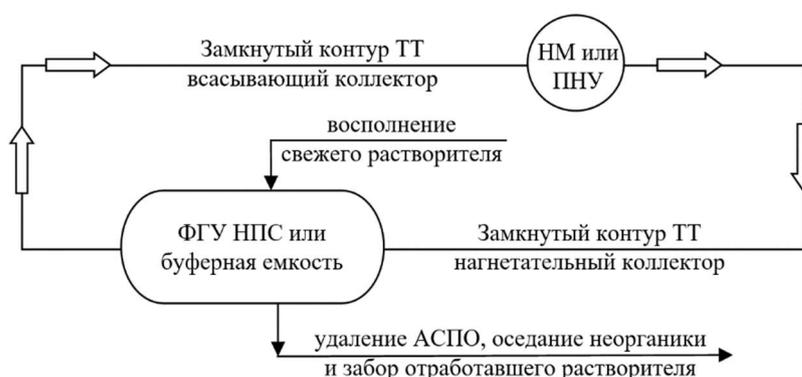


Рисунок 1 – Рекомендуемая схема химической промывки ТТ НПС

Что же касается применения углеводородных растворителей для зачистки резервуаров НПС от донного осадка, являющегося смесью тяжелых компонентов нефти и довольно большого количества неорганических примесей, то даже на основе приближенных оценок уже можно сделать вывод о нецелесообразности использования технологии в чистом виде (Рисунок 2). Так, для растворения 20 см слоя АСПО при допущении, что донные отложения состоят только из органики, для РВС 5000 при диаметре 22 м, из условия десятикратного превышения объема растворителя (растворяющая способность до 100 кг/м^3) над АСПО (примерно 75 м^3) требуется как минимум 750 м^3 растворителя, при его стоимости не менее 20-30 млн. руб. (при цене дизтоплива). Также следует учесть риски испарения легких фракций растворителя, что приведет к потере его объема и растворяющей способности.



Рисунок 2 – Особенности применения растворителей для очистки резервуаров

В третьей главе, с целью совершенствования существующей технологии по химической промывке ТТ НПС, представлен анализ данных опытно-промышленных испытаний, одного из первых в современной практике опыта по очистке с помощью углеводородного растворителя в рамках перевода МН «Горький – Ярославль» на перекачку ДТ, на основании которого проведены дополнительные лабораторные исследования более дешевых моющих растворов на водно-углеводородной основе.

На Рисунках 3-5 приведены полученные результаты испытаний принятого для очистки ТТ НПС «Залесье – 1» углеводородного растворителя «СНПХ-7р-14а».

Данные испытаний растворителя «СНПХ-7р-14а» (предельная концентрация насыщения АСПО – 75 г/л) на темплетях с АСПО, вырезанных с участков ТТ при температурах +22 и +6 °С (температура грунта) в статическом и динамическом режимах в течение 2 ч., представлены в виде результатов контроля абсолютной и относительной потери массы слоя АСПО на темплетях основного металла (синяя кривая) и сварных швов (красная кривая) труб. Результаты испытаний растворителя в статическом режиме показали, что для практически полного растворения слоя АСПО с темплетов требуется от 4 до 6 ч. при комнатной температуре (22 °С). В зимних условиях (6 °С – температура грунта на глубине заложения труб) скорость растворения значительно снижается – для растворения АСПО требуется от 9 до 13 ч., что практически вдвое медленнее. В связи с выявленным значительным влиянием температуры на эффективность удаления АСПО, по причине снижения скорости диффузионных процессов, последующие исследования в динамическом режиме проводились при комнатной температуре 22 °С (Рисунок 5).

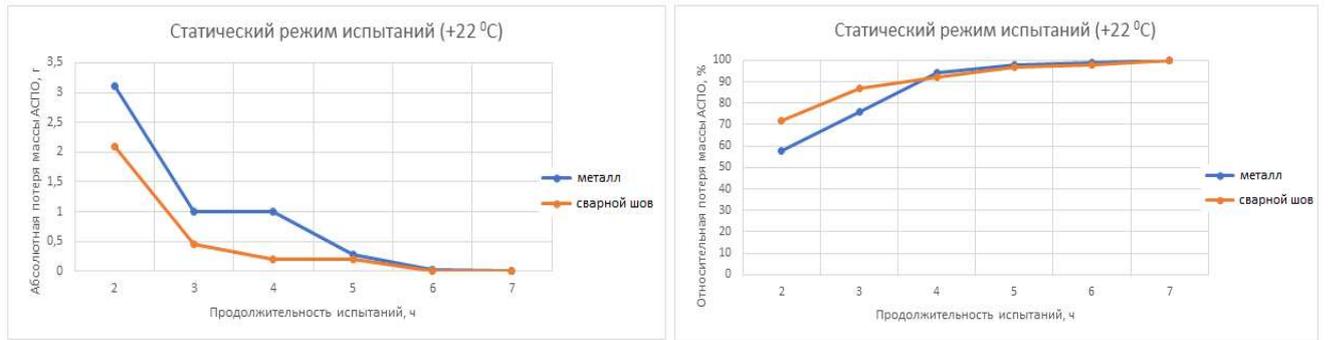


Рисунок 3 – Результаты статических испытаний при температуре +22 °С

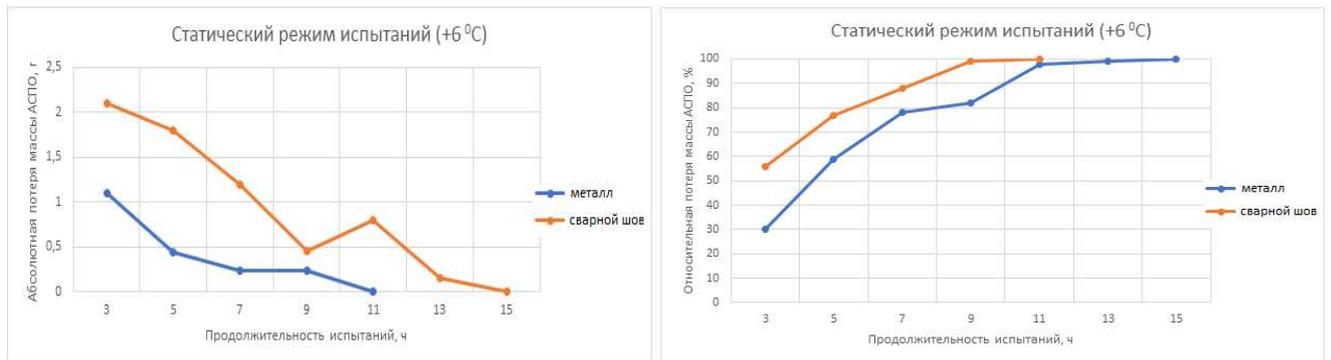


Рисунок 4 – Результаты статических испытаний при температуре +6 °С

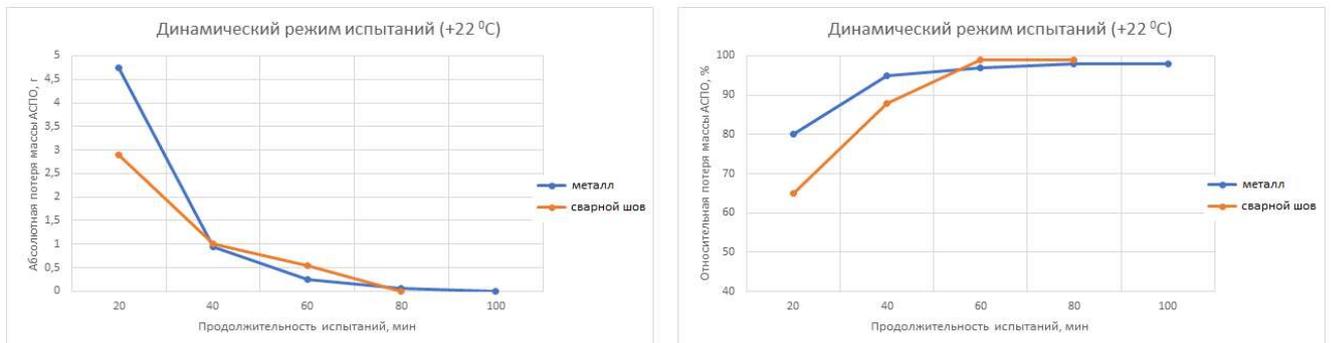


Рисунок 5 – Результаты динамических испытаний при температуре +22 °С

Отмечено, что наличие сварных швов не увеличивает время растворения, а наоборот, в связи с более гладкой и неидеальной формой поверхности поперечных сварных швов скорость растворения АСПО заметно выше в начальный период.

Результаты испытания растворителя в динамическом режиме, создаваемом перемешивающим устройством, подтвердили высокую эффективность метода – основная масса АСПО растворяется за 40 мин, а полное удаление слоя с темплета происходит за 80 мин. Таким образом, создание гидродинамического воздействия в процессе промывки, уровень которого в реальных условиях очистки ТТ может

быть существенно выше, более чем в 10 раз, увеличивает скорость удаления отложений. Справедливо отметить, что в рамках испытаний оценивалась только потеря массы образца, при этом преобладающие эффекты, такие как растворение или диспергирующее воздействие реагента и потока, не оценивались. Учет последних факторов, вероятно, мог бы снизить требования к растворяющей способности при выборе реагента для промывки ТТ НПС за счет более высоких диспергирующих свойств или применения мощных насосов для циркуляции.

По результатам промывки участка 3-4, проведенной согласно разработанной инструкции в течение 72 часов (1 сутки – в статике, 1 сутки – прокачка в прямом направлении, 1 сутки – прокачка в обратном направлении), с последующей закачкой абсорбционных партий ДТ (циркуляция 2 партий ДТ по 2 суток каждая) и затем контрольной партии ДТ, было зафиксировано неудовлетворительное качество очистки, о чем свидетельствовали данные испытаний показателей качества ДТ (содержание серы). Повторная прокачка дополнительной партии ДТ подтвердила неудовлетворительную очистку. Своевременно выявленные при очистке контура 3-4 отклонения от требуемой продолжительности циркуляции растворителя, по данным контроля проб на предмет определения фактической степени насыщения, позволили своевременно принять решение об увеличении продолжительности очистки контура ТТ 1-2, в результате чего по результатам пропуска контрольной партии ДТ получены удовлетворительные результаты очистки ТТ. Стоит отметить, что в связи с преждевременным сбросом отработанного растворителя с контура 3-4 возник вопрос о необходимости его повторного заполнения растворителем, уже утилизированным закачкой в МН. Из-за отсутствия достаточного объема растворителя было принято решение о повторном использовании отработанного в контуре 1-2 раствора, все еще обладающего, по данным лабораторных испытаний, довольно высокой растворяющей способностью. Повторная промывка контура ТТ 3-4 позволила дополнительно растворить еще порядка тонны АСПО, при этом коэффициент насыщения в конце промывки контура ТТ 3-4 не превысил 25 % от его предельной концентрации, что говорит о явном перерасходе растворителя, в связи с его избыточной растворяющей способности, в сравнении с количеством

растворимой части отложений, что значительно увеличило затраты на промывку, не говоря уже о преждевременной утилизации первой партии с контура ТТ 3-4.

Выявленные недостатки применяемой технологии и ошибки, допущенные в ходе промывки контуров ТТ НПС «Залесье – 1», свидетельствуют о необходимости более тщательного подбора моющих растворов, объемы и стоимость которых являются определяющими при расчете технико-экономических показателей работ. Последнее связано с тем, что в отличие от химической промывки ЛЧ МН, на эффективность которой влияют расчетные параметры пропуска партий реагента, работы по промывке закольцованных контуров ТТ осуществляются в развитом турбулентном режиме и практически не ограничены по времени, в сравнении с общей продолжительностью реконструкции НПС, при ее переводе на перекачку светлых нефтепродуктов. Стоит отметить, что количество растворимой части АСПО оказалось значительно ниже предельной концентрации насыщения растворителя, что свидетельствует о возможности снижения стоимости промывки контуров.

В первую очередь, для подтверждения вышеизложенных доводов, проведены сравнительные испытания углеводородных растворителей различных марок, в ходе которых подтверждена более высокая моющая способность реагентов с низкими значениями предельной концентрации насыщения, но более высокой реакционной способностью, оцениваемой по скорости растворения слоя АСПО (Таблицы 1 и 2).

Таблица 1 – Результаты определения предельной концентрации насыщения

Шифр растворителя	Масса раствора в бьюксе, г m_{p-p}	Масса остатка в бьюксе, г, $m_{ост}$	Масса испарившегося растворителя, г $m_{исп.раств}$	Плотность растворителя, кг/м ³ ρ^{20}_4	Предельная концентрация насыщения, кг/м ³ Е
У.1	0,8948	0,1107	0,7841	776,4	109,61
У.2	0,9342	0,1261	0,8081	781,4	121,93
У.3	0,7258	0,0539	0,6719	719,1	57,69
У.4	0,8260	0,1436	0,6824	846,8	178,20
У.5	0,8051	0,0364	0,7687	828,5	39,23
У.6	0,7691	0,0664	0,7027	779,0	73,61
У.7	0,7799	0,0628	0,7171	793,9	69,53
У.8	0,8300	0,0510	0,7790	829,5	54,31
У.9	0,8580	0,0399	0,8181	863,4	42,11

Таблица 2 – Результаты определения моющей способности растворителей

Шифр растворителя	Температура, °С	Масса образца отложений до контакта с реагентом, г	Масса нерастворившейся остатка отложений, г	Потеря массы АСПО, % П	Потеря массы АСПО, г	Объем растворителя, л V	Моющая способность, г/л ³ С
У.1	20	2,5607	1,4586	43,04	1,1021	0,1	11,02
	0	2,5666	1,7566	31,56	0,8100	0,1	8,10
У.2	20	2,5904	1,3366	48,40	1,0254	0,1	12,54
	0	2,5506	1,4845	41,80	1,0661	0,1	10,66
У.3	20	2,5227	0,7017	72,18	1,8210	0,1	18,21
	0	2,5002	1,2240	51,04	1,2762	0,1	12,76
У.4	20	2,5319	1,5641	38,22	0,9678	0,1	9,68
	0	2,5174	1,6486	34,51	0,8688	0,1	8,69
У.5	20	2,5632	1,5312	40,26	1,0320	0,1	10,32
	0	2,5507	1,6589	34,96	0,8918	0,1	8,92
У.6	20	2,5522	1,3722	46,23	1,1800	0,1	11,80
	0	2,5306	1,5532	38,62	0,9774	0,1	9,77
У.7	20	2,5658	1,2667	50,63	1,2991	0,1	12,99
	0	2,5250	1,5944	36,86	0,9306	0,1	9,31
У.8	20	2,5623	1,6365	36,13	0,9258	0,1	9,26
	0	2,5224	1,4640	41,96	1,0584	0,1	10,58
У.9	20	2,5769	1,6077	37,61	0,9692	0,1	9,69
	0	2,5708	1,4403	43,97	1,1305	0,1	11,31

Реагенты У.3 и У.9 с низкой растворяющей способностью показали лучший моющий эффект, при этом, для марки У.3, он сохраняется при низких температурах, чего нельзя сказать о реагентах с высокой предельной концентрацией насыщения.

В ходе очистки ТТ НПС «Залесье – 1» углеводородным растворителем было выявлено присутствие в пробах отработанного растворителя большого количества воды (до 50%), оставшейся после предварительного пропаривания ТТ, что никак не повлияло на достижение требуемого качества очистки поверхностей от АСПО.

Данный факт говорит о возможности снижения объемов углеводородных растворителей за счет разбавления водой. При этом вместо воды также может быть использован пассивирующий слабоконцентрированный солевой раствор или же водный раствор ингибитора коррозии, что позволит исключить риски активации коррозионных процессов при контакте с водно-углеводородными растворами. С

целью подтверждения данной гипотезы в рамках исследования были повторно проведены испытания по оценке общей моющей способности растворителей, но в данном случае исследуемые реагенты были разбавлены дистиллированной водой. Для предотвращения расслоения водно-углеводородной смеси сосуды помещались на магнитные мешалки, с целью поддержания динамического режима. Растворы с 25% и 50% содержанием воды готовились при помощи шейкера в течение 30 минут при комнатной температуре. Продолжительность испытаний была снижена до 2 ч. из-за более высокой скорости отмывки в динамических условиях (Таблица 3).

Таблица 3 – Результаты оценки эффективности водно-углеводородных растворов

Шифр растворителя	Содержание воды, %	Масса образца отложений до контакта с раствором, г	Масса нерастворившегося остатка отложений, г	Потеря массы АСПО, % П	Потеря массы АСПО, г	Объем раствора, л V	Моющая способность, г/л С
У.1	25	2,4609	1,4703	40,255	0,991	0,1	9,91
	50	2,4231	1,633	32,608	0,790	0,1	7,90
У.2	25	2,4375	1,3934	42,836	1,044	0,1	10,44
	50	2,3988	1,7538	26,885	0,645	0,1	6,45
У.3	25	2,4053	1,7205	28,47	0,685	0,1	6,85
	50	2,3915	1,8135	24,172	0,578	0,1	5,78
У.4	25	2,3966	0,7719	67,793	1,625	0,1	16,24
	50	2,3752	1,3464	43,314	1,029	0,1	10,28
У.5	25	2,435	1,6843	30,830	0,751	0,1	7,51
	50	2,4232	1,8248	24,694	0,598	0,1	5,98
У.6	25	2,4246	1,5094	37,745	0,915	0,1	9,15
	50	2,4041	1,7085	28,932	0,696	0,1	6,96
У.7	25	2,4327	1,6045	34,045	0,828	0,1	8,28
	50	2,4383	1,9323	20,753	0,506	0,1	5,06
У.8	25	2,3963	1,6104	32,796	0,786	0,1	7,86
	50	2,4342	1,8002	26,047	0,634	0,1	6,34
У.9	25	2,4423	1,5843	35,129	0,858	0,1	8,58
	50	2,4481	1,7685	27,760	0,680	0,1	6,80

Результаты испытаний водных растворов углеводородных растворителей (с концентрацией водной фазы 25% и 50%) показали сохранение высокой моющей способности (потеря массы образцов) даже для сильно разбавленных растворов (до 50%). При этом моющие растворы, приготовленные из реагентов с более высокими

значениями предельной концентрации насыщения, показали лучшую моющую способность что, вероятно, говорит уже о преобладающем над диспергированием фактором растворения. При этом фактор диспергирования больше зависел от динамического режима испытаний, поддерживаемого магнитными мешалками. Использование более дешевых водорастворимых ПАВ в водно-углеводородных моющих растворах, в том числе инвертированного типа позволяет повысить его моющую эффективность при незначительном увеличении стоимости.

На практике в процессе циркуляционной очистки ТТ НПС диспергирующий эффект будет преобладающим за счет гидродинамического воздействия потока, что также способствует выносу неорганических нерастворимых загрязнений.

Для выноса частицы с полости трубопровода необходимо создать режим, обеспечивающий критическую скорость W_n , достаточную для создания подъемной силы и преодоления лобового сопротивления. На частицу размером Δ с удельным весом γ_t и находящуюся на нижней образующей трубы, по которой прокачивается жидкость с удельным весом $\gamma_{ж}$ действуют следующие силы (Рисунок 6):

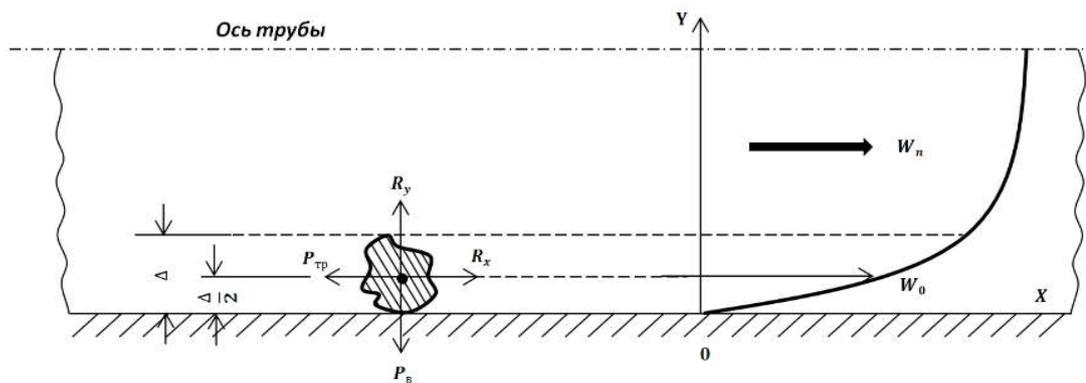


Рисунок 6 – Схема воздействия потока на частицу механических отложений

Сила R_x , зависящая от лобового сопротивления C_x при обтекании частицы:

$$R_x = C_x \frac{\gamma_{ж}}{2g} k \Delta^2 W_0^2, \quad (1)$$

где C_x – коэффициент лобового сопротивления;

$k \Delta^2$ – проекция поперечного сечения частицы на плоскость нормальную к силе;

k – коэффициент зависящий от формы частиц;

g – ускорение свободного падения, м/с²;

W_0 – скорость на уровне центра частицы, м/с.

Сила веса частиц в жидкости $P_в$:

$$P_в = k \Delta^3 (\gamma_T - \gamma_ж). \quad (2)$$

Подъемная сила R_y , возникающая вследствие обтекания частицы потоком с переменной по его сечению скоростью, характеризуется градиентом dW/dy :

$$R_y = C_x \frac{\gamma_ж}{g} k W_0 \frac{dW}{dy} \Delta^3. \quad (3)$$

Сила трения частицы с поверхности трубы $P_{тр}$ зависящая от проведенного веса частиц в потоке жидкости и коэффициента трения f :

$$P_{тр} = f (P_в - R_y). \quad (4)$$

Условия равновесия или начала равномерного движение частицы со дна поверхности трубы выражается равенством сил R_x и $P_{тр}$:

$$C_x \frac{\gamma_ж}{g} k \Delta^2 W_0^2 = f \Delta^3 (k (\gamma_T - \gamma_ж) - \frac{\gamma_ж}{g} W_0 \frac{dW}{dy}). \quad (5)$$

Из сопоставления двух форм частицы виде куба с ребром Δ и шара того же диаметра значение коэффициента формы частиц k можно принять равным 0,6. Коэффициент лобового сопротивления для шара определён в пределах от 0,1 до 0,3. Тогда можно принять значение $C_x = 0,2$, коэффициента трения $f = 0,7$ по аналогии.

Тогда после подстановки численных значений и некоторых преобразований уравнение (5) примет вид:

$$0,143 \cdot \frac{\gamma_ж}{g} \cdot W_0^2 = \Delta (\gamma_T - \gamma_ж - 1,667 \cdot \frac{\gamma_ж}{g} \cdot W_0 \cdot \frac{dW}{dy}). \quad (5)$$

Для режима со средней скоростью W_n , при которой возможно движение частицы, необходимо определить значение скорости на уровне центра частицы W_0 и градиента скорости dW/dy , в этой точке которые в свою очередь зависят от W_n .

Воспользуемся некоторыми положениями теории пограничного слоя при турбулентном движении жидкости и введем понятие безразмерной координаты:

$$\bar{y} = \frac{V_0 y}{\nu}, \quad (6)$$

где y – расстояние от стенки трубы, м;

ν – кинематическая вязкость жидкости, м²/с;

V_0 – характерная для потока скорость турбулентных пульсаций, м/с.

Закон распределения скоростей по сечению выражается зависимостями:

$$W = V_0 \bar{y} \text{ для } 0 \leq \bar{y} \leq 5; \quad (7)$$

$$W = 10V_0 \cdot \operatorname{arctg}(0,1 \bar{y}) + 12V_0 \text{ для } 5 \leq \bar{y} \leq 30. \quad (8)$$

Учитывая, что выносу из трубы потоком растворителя подлежат частицы, имеющие различные размеры, произведем оценку вышеописанных зон по сечению, для чего преобразуем формулу Дарси-Вейсбаха для касательных напряжений σ_τ :

$$\sigma_\tau = \lambda \frac{\gamma_{\text{ж}}}{8g} W_{\text{п}}^2, \quad (9)$$

где γ – удельный вес жидкости, н/м³;

g – ускорение свободного падения, м/с²;

$W_{\text{п}}$ – средняя скорость потока жидкости по трубопроводу, м/с;

λ – коэффициент гидравлического сопротивления для зоны гидравлически гладких труб ($\lambda = \frac{0,3164}{Re^{0,25}}$ по формуле Блазиуса, $Re = \frac{W_{\text{п}} d}{\nu}$ – число Рейнольдса).

Тогда выражение для характерной скорости турбулентных пульсаций или динамической скорости с учетом (9) для потока может быть записано в виде:

$$V_0 = \sqrt{\frac{\sigma_\tau}{\rho_{\text{ж}}}} = \frac{0,2W_{\text{п}}}{Re^{0,125}}, \quad (10)$$

где $\rho_{\text{ж}}$ – плотность жидкости, кг/м³.

Совместным решением уравнений (9) и (10) для $\bar{y} = 5$ и $y = \Delta/2$ получим формулу для расчета толщины пограничного слоя Π , справедливую при $0 \leq \Delta \leq \Pi$:

$$\Pi = 50 \frac{\nu^{0,875} d^{0,125}}{W_{\text{п}}^{0,875}}. \quad (11)$$

Значение W_0 и dW/dy , входящие в (5) для $y = \Delta/2$ определим с учетом (6): при $0 \leq \bar{y} \leq 5$ по (7):

$$W_0 = \frac{V_0^2 \Delta}{2\nu} \text{ и } \frac{dW}{dy} = \frac{V_0^2}{\nu};$$

при $5 \leq \bar{y} \leq 30$ по (8):

$$W_0 = 10V_0 \cdot \operatorname{arctg}\left(0,05 \frac{V_0 \Delta}{\nu}\right) + 12V_0 \text{ и } \frac{dW}{dy} = \frac{V_0^2}{\nu \left[1 + \left(0,05 \frac{V_0 \Delta}{\nu}\right)^2\right]}.$$

Тогда для частиц размерами $0 \leq \Delta \leq \Pi$ при $0 \leq \bar{y} \leq 5$ совместное решение уравнений (5) и (10) определяет критическую скорость потока в виде:

$$W_n = \sqrt[3,5]{\frac{714 \cdot g(\rho_T - \rho_{ж})v^{1,5}d^{0,5}}{\Delta \rho_{ж}}} \quad \text{или} \quad W_n = \left(\frac{714 \cdot g(\rho_T - \rho_{ж})v^{1,5}d^{0,5}}{\Delta \rho_{ж}} \right)^{\frac{2}{7}}. \quad (12)$$

Для условия $\Pi \leq \Delta \leq 6\Pi$ (размер частицы больше толщины пограничного слоя) совместное алгебраическое решение системы уравнений относительно W_n представляет определенные трудности, поэтому значение критической скорости потока удобнее определять графическим методом. Для циркуляционной промывки ТТ НПС моющими растворами в турбулентном режиме данный случай не имеет практического интереса, так как частицы отложений измельчаются под действием диффузионных процессов, диспергирующего и гидродинамического воздействия.

Как следует из (20) минимально допустимая скорость промывки должна быть назначена тем больше, чем выше вязкость растворителя, больше разность удельных весов твердой и жидкой фаз, диаметр трубопровода и меньше размер частиц.

В таблице 4 представлены ориентировочные значения требуемой скорости циркуляционной промывки в зависимости от диаметра труб ТТ и размеров частиц, значения которых, не превышающие 1 м/с, подтверждают отсутствие проблемы с выносом даже нерастворимых отложений и неорганических частиц разрушенного пристенного слоя после их частичного диспергирования (размер частиц до 1 мм).

Таблица 4 – Значение критической скорости выноса частиц из трубопроводов

Размер частицы, мм	Значение критической скорости потока для трубопроводов, м/с			
	Ду = 250 мм	Ду = 350 мм	Ду = 500 мм	Ду = 700 мм
0,05	0,19	0,20	0,21	0,22
0,1	0,25	0,27	0,29	0,30
0,5	0,52	0,54	0,57	0,62
0,8	0,63	0,65	0,70	0,73
1,0	0,70	0,73	0,77	0,81

Осуществить подогрев моющего раствора для увеличения его растворяющей способности и скорости диффузионных процессов также не составляет трудности в условиях НПС, однако, как показали выполненные оценочные расчеты при учете неизотермичности процесса, продолжительность промывки снижается не более чем на 10 %, в связи с чем целесообразно не учитывать неизотермичность как фактор в инженерных расчетах, что позволит обеспечить некую величину запаса.

В четвертой главе представлены результаты лабораторных исследований по оценке эффективности и целесообразности совместного использования реагентов и моющих растворов различного типа для отмыва донных отложений, отобранных с резервуаров НПС. С целью улучшения технико-экономических и экологических показателей работ проведены лабораторные испытания ультразвуковой обработки отложений и эффективности сорбентов для очистки моющих водных растворов.

Анализ проб донного осадка, отобранных до и после зачистки резервуаров с различным составом и обводненностью, показал, что преобладающая органическая часть отложений (смолы, парафины и асфальтены) не превышает 50% от их массы, что позволяет существенно сократить потребные объемы растворителей, путем их смешения с моющими растворами на основе водорастворимых ПАВ, для создания эффективных водно-углеводородных эмульсий, в том числе инвертного типа.

Наиболее обводненные пробы донного осадка с резервуаров практически невозможно отделить от частиц воды только за счет применения деэмульгаторов. Приемлемые результаты удалось получить лишь путем центрифугирования, что на практике потребует дополнительного оборудования и существенного усложнения технологической схемы промывки. Более того, как показали данные лабораторных исследований, наличие деэмульгатора на поверхностях донных отложений, как и эмульгированной воды, снижает эффективность моющих растворов.

Предварительная обработка резервуара нефтерастворимыми ПАВ до откачки нефти также снижает реакционную способность моющих реагентов, как водных, так и углеводородных растворов, в связи с чем данный метод, как и промывка горячей нефтью, может привести к модификации структуры отложений, делая их менее реакционноспособными при последующей промывке моющими растворами.

При использовании погружных ультразвуковых резонаторов кавитационные поля не только размывают плотные слои отложений, но и способствуют созданию водно-углеводородных моющих растворов в мелкодисперсном эмульгированном состоянии. Эффективность применения ультразвуковой обработки для создания обратных эмульсий позволяет утяжелить моющий водно-углеводородных раствор преобладающим объемом солевого раствора, представляющего дисперсную фазу.

Еще одним преимуществом использования ультразвуковой обработки также является возможность отказа от добавления в моющие растворы агрессивных и часто коррозионно-активных, по отношению к металлическим поверхностям, ПАВ, эффекты от применения которых незначительны в сравнении с диспергирующим воздействием кавитационных полей высокочастотной ультразвуковой обработки.

В связи с большим потреблением воды при приготовлении как чисто водных, так и водно-углеводородных растворов, требующих последующего разделения и очистки от углеводородных компонентов, включая органическую часть АСПО, на финишной стадии промывочных работ целесообразно обрабатывать отработанные моющие растворы сорбентами. Выбор типов сорбентов необходимо производить не столько по сорбционной емкости, сколько по их эксплуатационным свойствам, обеспечивающим возможность простого использования и утилизации (Рисунок 7).

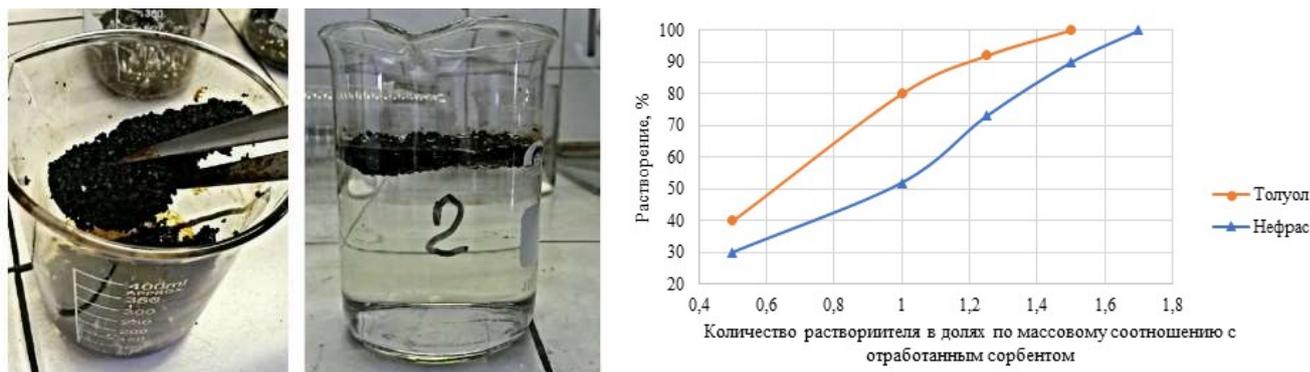


Рисунок 7 – Обработка остатков нефти и маслянистой пленки нефтезагрязненной воды сорбентом с его последующей утилизацией обратным растворением

Проведенные лабораторные исследования эффективности твердого сорбента с нефтью показали, что при массовом соотношении 1 к 3 (сорбент к нефти) всего спустя 15 минут они связываются в единую твердую структуру, легко извлекаемую с водной поверхности в виде тонкого настилающего слоя. Среднее значение сорбционной емкости составило 5,56 граммов вещества на грамм товарной нефти. Аналогичные результаты получены при обработке сорбентом пятна дизельного топлива при соотношении 1 к 5. Как и в случае с нефтью, уже спустя 15 минут, образуется пластичная связанная масса, легко удаляемая одним единым слоем с воды. Сорбционная емкость сорбента по результатам испытаний составила 5,83 г/г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Выполненный в рамках работы анализ технико-технологических решений показал, что совершенствование методов очистки технологических трубопроводов и резервуаров для удовлетворения современных требований энергоэффективности, безопасности и экологичности может быть достигнуто только за счет комплексного использования химического и физического воздействия, основанного на сочетании диффузионных (до 30%) и диспергирующих моющих эффектов (до 70%).

2. Анализ данных опытно-промышленных испытаний, на примере очистки технологических трубопроводов нефтеперекачивающей станции и лабораторных исследований с отложениями товарной нефти и сегментов катушек нефтепроводов, подтвердил преобладающую роль диспергирующего эффекта, усиление которого может быть обеспечено применением более дорогостоящих реакционноспособных растворителей или дешевых водно-углеводородных моющих растворов ПАВ (до 50 % светлых дистиллятов), при поддержании скорости циркуляции не менее 1 м/с.

3. Лабораторные испытания, проводимые с сочетанием моющих реагентов различного типа для удаления донного осадка резервуаров, показали неэффективность обработки нефти деэмульгаторами и нефтерастворимыми ПАВ, не оказывающими заметного эффекта без центрифугирования обводненного донного осадка и подогрева нефти. При этом существенно ухудшается реакционная способность моющих растворов, выражающаяся в снижении скорости отмыва на 20-80% для испытанных реагентов как углеводородного типа, так и на основе водных моющих растворов ПАВ.

4. Экспериментально подтверждена возможность повышения эффективности и экологичности промывки резервуаров за счет диспергирующего кавитационного эффекта ультразвуковой обработки, в том числе для приготовления более дешевых моющих растворов на основе водно-углеводородных эмульсий инвертного типа (до 70-80 % водной основы) и применения химических нерегенерируемых сорбентов (сорбционной емкостью до 5,56 г/г по нефти и 5,83 по светлым дистиллятам) для обезвреживания отработанных моющих и промывочных водных растворов с целью извлечения углеводородных компонентов нефтешлама и остатков растворителя.

Основные положения диссертации опубликованы в следующих трудах:

- в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК Министерства науки и высшего образования РФ:

1. Безымянников, Т. И. Моделирование применения ультразвука для очистки от асфальто-смолистых и парафиновых отложений на объектах транспорта и хранения нефти / Т. И. Безымянников, М. В. Павлов, А. Р. Валеев, Б. Н. Мастобаев // Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья. 2018. № 3. – С. 22-26.

2. Безымянников, Т. И. Экспериментальное исследование сорбента для ликвидации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов / Т. И. Безымянников, А. В. Валеев, Р. М. Каримов, Н. А. Фарвазова // Транспорт и хранение нефтепродуктов. 2019. №1. – С. 24 – 27.

3. Фазлыев, М. Н. Разработка инновационной энергосберегающей технологии очистки резервуаров путем диспергирования отложений / М. Н. Фазлыев, А. Ю. Демьянов, М. Ю. Тимиргалиев, Т. И. Безымянников, Е. М. Муфтахов, Э. Э. Нурисламов // Наука и технологии трубопроводного транспорта нефти и нефтепродуктов. 2021. Т. 11. № 5. С. 484-491 (*Web of Science и Scopus*).

4. Безымянников, Т. И. Анализ нормативно-технической базы и технико-технологических решений по очистке резервуаров от донного осадка / Т. И. Безымянников, О. А. Макаренко // Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья. 2022. № 1-2. – С. 5 – 11.

- в материалах конференций:

5. Bezymyannikov, T. I. Recovery Throughput of Technological Pipelines and Useful Volume of Tanks for a Long Time Operated Pump Stations / T I Bezymyannikov, R M Karimov and R R Tashbulatov // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, Volume 459, Chapter 2 (2020) 032024 (*Scopus*).

6. Безымянников, Т. И. Практические аспекты применения химических реагентов для удаления отложений нефти в системе магистральных нефтепроводов ПАО «Транснефть» / Т. И. Безымянников, Р. М. Каримов, Б. Н. Мастобаев // Тезисы докладов XIV Международной учебно-научно-практической конференции «Трубопроводный транспорт - 2019». - Уфа: Изд-во УГНТУ, 2019. – с. 17-18.

7. Безымянников, Т. И. Оптимизация процессов очистки нефтепроводов от отложений нефти углеводородными разбавителями / Т. И. Безымянников, Р. М. Каримов // Материалы 71-й научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых УГНТУ. В 2 т. / отв. ред. Р.У. Рабаев. – Уфа: Изд-во УГНТУ, 2020. – С. 439-440.

8. Безымянников, Т. И. К вопросу очистки нефтепроводов и резервуаров от АСПО в Арктических условиях эксплуатации / Т. И. Безымянников, О. А. Макаренко, Р. М. Каримов // Нефтегазовый терминал. Выпуск 22: материалы международной научно-технической конференции «Актуальные проблемы транспорта и хранения углеводородных ресурсов при освоении Арктики и Мирового океана» (2-3 декабря 2021 года) / под общ. ред. Ю. Д. Земенкова. – Тюмень: ТИУ, 2021. – 451 с. – С. 34-38.

9. Безымянников, Т. И. Об эффективности углеводородных растворителей для удаления АСПО в нефтепроводах и резервуарах / Т. И. Безымянников, О. А. Макаренко, Р. М. Каримов // Нефтегазовый терминал. Выпуск 22: материалы международной научно-технической конференции «Актуальные проблемы транспорта и хранения углеводородных ресурсов при освоении Арктики и Мирового океана» (2-3 декабря 2021 года) / под общ. ред. Ю. Д. Земенкова. – Тюмень: ТИУ, 2021. – 451 с. – С. 39-34.