УДК 66.093.63

ТЕРМИЧЕСКОЕ ОБЕЗВОЖИВАНИЕ МАЗУТА

THERMAL DEHYDRATION OF OIL

Клыков М.В., Алушкина Т.В., Абросимова М.О.

ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный нефтяной технический университет», филиал, г. Салават, Российская Федерация

M.V. Klykov, T.V. Alushkina, M.O. Abrosimova

**FSBEI HPE “Ufa State Petroleum Technological University”,
Salavat branch, the Russian Federation**

e-mail: alu1@yandex.ru

Аннотация. В ходе длительного хранения наблюдается постепенное обводнение мазута водой, содержание которой может достигать до 30-50 % масс, при норме 1% масс.

Для очистки мазута от воды могут быть использованы методы, основанные на коагуляционном процессе, однако они не пригодны для разделения эмульсий с практически одинаковыми плотностями. Использование термических методов приводит к интенсивному образованию пены и поэтому малоэффективно.

Проведены исследования удаления воды из обводненного мазута путем ее выпаривания. Выполнен анализ результатов выпаривания воды показывающий, что полный переход воды в паровую фазу обеспечивается нагревом мазута до температуры более 170 °С.

Основным параметром, определяющим аномально высокую температуру кипения воды в эмульсии, является размер глобул, поскольку поверхностное натяжение на границе мазут-вода и давление насыщенных паров воды в глобуле для рассматриваемой системы величины постоянные и зависящие только от температуры.

На основе расчетных данных было получено выражение для определения радиуса водяной глобулы в зависимости от давления насыщенного пара воды, создаваемого внутри глобул, при соответствующих температуре и давлении в системе, и тем самым, доказана возможность существования эмульсионной воды в жидком виде при температурах выше нормальной температуры кипения при данном давлении в системе.

При разгонке вместе с водой выделяются растворенные в воде нефтепродукты и газы, в составе которых находится сероводород, что приводит к ухудшению качественных показателей готового мазута.

С целью снижения пенообразования в ходе термического обезвоживания предлагается применять пленочные выпарные аппараты, испарение в которых происходит со стороны свободной поверхности нагретой стекающей пленки.

Abstract. During long-term storage there is a gradual fuel oil watering, the content of which can be up to 30-50% of the mass, at a rate of 1% of the mass.

For cleaning fuel oil from water the methods based on the coagulation process can be used, however, they are not suitable for the separation of emulsions with almost the same densities. The use of thermal methods leads to rapid formation of foam and therefore it is ineffective.

The results of research work are given, it is the ablation of water from the watered fuel oil by evaporation. Studies of removal of water from the flooded fuel oil by evaporation. The analysis of the water evaporation results indicates that the full water conversion in to vapour phase is provided by heating the fuel oil to a temperature of more than 170 °C.

The main feature determining the abnormally high boiling point of water in the emulsion is the size of the globules, as the surface tension at the boundary of the oil-water and the saturated vapour pressure of water in globule for the considered size system are constant and depends only on the temperature.

The term for determining of the a water globule radius depending on the saturated vapour pressure of water produced inside the globules under appropriate temperature and pressure in the system is obtained and thereby the possibility of the water emulsion existence in liquid form at temperatures above the normal boiling point at this pressure in the system is proved.

Oil and gases dissolved in water are segregated when distilled with water. They contain hydrogen sulfide that improves the quality of the finished fuel oil.

To reduce a foaming process during the thermal dehydration, it is advisable to apply film evaporators, where evaporation occurs from the side of free surface heated flowing film.

Ключевые слова: мазут, эмульсия, обезвоживание, поверхностное натяжение, испарение, выпарной аппарат.

Key words: fuel oil, emulsion, dewatering, surface tension, evaporation, an evaporation apparatus.

Условия и сроки хранения мазутов на складах резервной продукции зачастую приводят к постепенному обводнению последних с последующим падением качественных характеристик мазутов. В составе обводненных мазутов содержание воды может достигать до 30 - 50 % масс. в зависимости от срока и условий хранения мазута. Наличие воды объясняется рядом причин, среди которых следует отметить насыщение мазута парами воды из воздуха в результате больших и малых дыханий резервуаров, а также вследствие разогрева мазута острым паром.

В настоящее время объемы обводненного мазута в запасниках страны достигают многих миллионов тонн. В соответствии с ГОСТ 10585-99 содержание воды в мазуте не должно превышать 1%, так как повышение содержания воды может привести к авариям. После соответствующей очистки до нормативных показателей обезвоженный мазут может быть использован в качестве котельного топлива.

На практике для разрушения стойкой эмульсии нефтепродукта с водой применяют механические, термические, электрические и химические методы. Каждый из методов основан на слиянии и укрупнении капель воды, что способствует более интенсивному её отстаиванию. Выбор одного из методов определяется главным образом типом эмульсии и её стойкостью.

подавляющее большинство методов основано на коагуляционном процессе, вызванном наличием электрического поля, гравитацией, нагреванием среды или фазы, броуновским движением и т.д. Данные способы не пригодны для обезвоживания стойких эмульсий практически не различающихся плотностью, к которым относится обводненный мазут, и неэффективны. А методы, связанные с испарением воды из мазута нагревом его в резервуарах, кроме того приводят к образованию пены и малопродуктивны.

Обводненный мазут образует с водой очень стойкие эмульсии, не разделяющиеся методом отстаивания, как в поле силы тяжести, так и в центрифугах [1-3]. Капли эмульсионной воды в такой эмульсии подвергаются давлению в результате действия поверхностного натяжения компонентов мазута на границе раздела фаз [4]. В результате этого испарение воды из обводненного мазута происходит при такой температуре мазута, когда давление пара воды в капле будет выше давления вызванного поверхностным натяжением.

Авторами были проведены исследования удаления воды из обводненного мазута путем ее выпаривания, объектом которых был выбран обводненный мазут из хранилищ Костромской ГРЭС (рисунок 1).

Рисунок 1. Фотография образца обводненного мазута

Анализ результатов процесса выпаривания воды из обводненного мазута выполненный на установке, показанной на рисунке 2 на пробах, взятых из запасников Костромской ГРЭС (рисунок 3) показывает, что допустимое содержание воды в мазуте наблюдается при нагреве мазута до 170-180 °С. Превышение этого значения не приводит к видимым изменениям содержания воды в мазуте.

Рисунок 2. Схема лабораторной установки:
1–колба; 2–приемник-ловушка; 3–холодильник водяной; 4–термопары для измерения температуры мазута и паров

Рисунок 3. Результаты процесса выпаривания воды (1) и растворенных нефтепродуктов (2) из обводненного мазута по методу Дина-Старка

Полученные результаты (рисунок 3) свидетельствуют о том, что полный переход в паровую фазу обеспечивается нагревом мазута до температуры более 170 °С. На основании этого можно утверждать о наличии внутренних механизмов, препятствующих нормальному кипению воды.

Обводненный мазут не является азеотропной смесью, поскольку температура пара, выделяемого из нагретого мазута в интервале температур от 98 до 170 °С, не превышает 100 °С, что соответствует температуре кипения воды при давлении 101,3 МПа. Парциальное давление паров воды меньше общего парциального давления смеси воды с испаряемыми углеводородами, этим объясняется начало температуры выкипания воды.

Вода диспергирована в мазуте в виде глобул шарообразной формы. Абсолютное давление, действующее внутри такой глобулы, может быть описано следующей зависимостью [5]:

$$P_{\text{абс}}(t) = P_{\text{сист}} + P_{\sigma}(t) = P_{\text{сист}} + \frac{2 \cdot \sigma(t)}{r}, \quad (1)$$

где $P_{\text{абс}}(t)$ — абсолютное давление в водяной глобуле, Па;

$P_{\text{сист}}$ — давление в системе, Па;

$P_{\sigma}(t)$ — давление в водяной глобуле, создаваемое силами поверхностного натяжения на границе мазут-вода, Па;

$\sigma(t)$ – поверхностное натяжение на границе раздела мазут-вода, Н/м;

t – температура в системе, °С;

r – радиус водяной глобулы, м.

Анализируя зависимость (1) видим, что основным параметром, определяющим аномально высокую температуру кипения воды в эмульсии, является размер глобул, поскольку поверхностное натяжение на границе мазут-вода и давление насыщенных паров воды в глобуле для рассматриваемой системы величины постоянные и зависящие только от температуры.

Для определения радиуса водяных глобул r согласно зависимости (1) необходимо знать абсолютное давление в водяной глобуле и поверхностное натяжение на границе раздела мазут-вода, которые являются функциями температуры. Абсолютное давление в водяной глобуле $P_{\text{абс}}(t)$ может быть определено по уравнению Антуана [6].

Для нахождения поверхностного натяжения на границе раздела фаз мазут-вода использовано правило Антонова [7], согласно которому при ограниченно растворимых друг в друге жидкостях межфазное поверхностное натяжение определяется как:

$$\sigma = \sigma_1^2 + \sigma_2^1, \quad (2)$$

где σ_1^2 – поверхностное натяжение насыщенного раствора второй жидкости в первой на границе с воздухом, Н/м;

σ_2^1 – поверхностное натяжение насыщенного раствора первой жидкости во второй на границе с воздухом, Н/м.

Результаты определения величины поверхностного натяжения на границе раздела фаз мазут-вода представлены на рисунке 4.

Данные для построения кривой 2 на рисунке 4 взяты для чистой воды.

Рисунок 4. Температурные зависимости поверхностного натяжения:
1 – мазут-воздух; 2 – вода из мазута - воздух; 3 – мазут – вода из мазута

Поверхностное натяжение на границе мазут-воздух, Н/м, определим по зависимости [8]:

$$\sigma = 0,0515 \cdot \rho - 0,0166, \quad (3)$$

где ρ – плотность мазута, кг/м³.

Для вычисления значений плотности ρ , кг/м³, чистого мазута в зависимости от температуры t , °C, используем формулу [9]:

$$\rho = [0,881 - 0,00304 \cdot (t - 68)] \cdot 10^3. \quad (4)$$

На основе расчетных данных было получено выражение для определения радиуса водяной глобулы в зависимости от давления насыщенного пара воды, создаваемого внутри глобул, при соответствующих температуре и давлении в системе:

$$r = \frac{2 \cdot \sigma(t)}{P_{\text{абс}}(t) - P_{\text{сист}}}. \quad (5)$$

Данное выражение позволяет рассчитать радиусы водяных глобул, распределенных в мазуте, и тем самым показывает возможность существования эмульсионной воды в жидком виде при температурах выше

нормальной температуры кипения при данном давлении в системе на условиях:

$$P_{\text{абс}}(t) < P_{\text{сист}} + P_{\sigma}(t), \quad (6)$$

Этим и объясняется характер кривой на рисунке 1.

Экспериментальные данные (рисунок 1) и выражение (5) позволяют построить кривую распределения воды в обводненном мазуте (рисунок 5).

Рисунок 5. Распределение размеров выпариваемых водяных глобул от доли отгона воды

Полученное распределение водяных глобул основано на поверхностном натяжении мазута и чистой воды, в то время как вода и мазут накапливают поверхностно-активные вещества (ПАВ), способствующие образованию сольватной оболочки. В связи с этим для определения размера глобул воды в мазуте необходимы другие методы, такие например, как метод висячей капли.

Результаты разгонки показали, что в составе отгоняемой воды содержится до 119,4 мг/кг воды растворенных нефтепродуктов.

При разгонке выделяются растворенные газы, в составе которых находится сероводород (H_2S) в количестве 0,023 гр/кг обводненного мазута.

Имитированная дистилляция фракции нефтепродукта, отгоняемого с водой из обводненного мазута проводилась по ASTM2887. Результаты дистилляции приведены в таблице 1 и на рисунке 6.

Таблица 1. Таблица группового состава фракции нефтепродукта, отгоняемого с водой из обводненного мазута

Группа	% массы	Группа	% массы
1	2	3	4
C8	0,13459	C23	0,11684
C9	0,88207	C24	0,13140
C10	4,45543	C25	0,11409
C11	14,55309	C26	0,07029
C12	19,07020	C27	0,07436
C13	23,52887	C28	0,06538
C14	15,54733	C29	0,06588
C15	10,94119	C30	0,05058
C16	5,05261	C31	0,04367
C17	2,27424	C32	0,03932
C18	1,35198	C33	0,02673
C19	0,75683	C34	0,01704
C20	0,22684	C35	0,01584
C21	0,21156	Содержание C12+	79,97482
C22	0,18174

Рисунок 6. График зависимости % отгона фракции нефтепродукта, отгоняемого с водой из обводненного мазута

При интенсивном вскипании воды в обводненном мазуте образуется большое количество пены затрудняющей ведение процесса. Этого можно избежать при ведении процесса выпаривания в пленочных испарителях,

когда испарение происходит со стороны свободной поверхности нагретой стекающей пленки [10, 11, 12, 13, 14]. Преимуществами пленочных испарителей в процессе выпаривания воды из эмульсионных нефтепродуктов являются: высокие коэффициенты теплопередачи, в 2-5 раз превышающие выпаривание воды из нефтепродуктов в термосифонных кипятильниках; испарение воды с поверхности стекающей пленки, что препятствует образованию пены и отложений на греющей поверхности труб; разрушение пены на поверхности стекающего обводненного нефтепродукта, движущимся в трубах вторичным паром; низкое гидравлическое сопротивление движению пара и отсутствие гидростатического давления обрабатываемой жидкости в теплообменных трубах.

Выводы

1 Допустимое содержание воды в мазуте, соответствующее нормативным показателям менее 1 % масс. наблюдается при нагреве мазута до 170-180 °С. Превышение этого значения не приводит к видимым изменениям содержания воды в мазуте.

2 Полный переход воды в паровую фазу наблюдается при температуре свыше 170 °С, что говорит о наличии внутренних механизмов, препятствующих нормальному кипению воды.

3 Полученное распределение водяных глобул основано на поверхностном натяжении мазута и чистой воды, в то время как в составе эмульсии накапливаются поверхностно-активные вещества (ПАВ), способствующие образованию сольватной оболочки. В связи с этим для определения размера глобул воды в мазуте необходимы другие методы, такие например, как метод висячей капли.

Список используемых источников

- 1 Позднышев Г.Н. Стабилизация и разрушение нефтяных эмульсий. М.: Недра, 1982. 223 с.
- 2 Тронов В.П. Разрушение эмульсий при добыче нефти. М.: Недра, 1974. 272 с.
- 3 Эмульсии нефти с водой и методы их разрушения /Левченко Д.Н. [и др.] М.: Химия, 1967. 100 с.
- 4 Геллер З.И. Мазут как топливо. М.: Недра, 1965. 495 с.
- 5 Клыков М.В., Жирнов Б.С., Куцуев К.А. Исследование процесса выпаривания воды из эмульсионного нефтешлама // Нефтепереработка и нефтехимия. 2009. № 7. С. 37-40.
- 6 Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей: Справочное пособие/ Пер. с англ. Под ред. Б.И. Соколова. 3-е изд., перераб. и доп. Л.: Химия, 1982. 592 с.
- 7 Практикум по коллоидной химии: учеб. пособие/ Под ред. М.И. Гельфмана. СПб.: Изд-во «Лань», 2005. 256 с.
- 8 Расчеты основных процессов и аппаратов нефтепереработки: Справочник /Рабинович Г.Г.[и др.]; Под ред. Е.Н. Судакова. 3-е изд., перераб. и доп. М.: Химия, 1979. 568 с.
- 9 Назмеев Ю.Г. Мазутные хозяйства ТЭС. М.: Изд-во МЭИ, 2002. 612 с.
- 10 Пленочная тепло- и массообменная аппаратура (Процессы и аппараты химической и нефтехимической технологии)/ Под ред. В. М. Олевского. М.: Химия, 1988. 240 с.
- 11 Доманский Н.В., Соколов В.Н. Определение режимов устойчивой работы выпарных аппаратов с падающей пленкой// Журн. прикл. химии. 1967. Т.40, № 2. С. 365-370.
- 12 Клыков М.В., Измайлов Р.Б., Фомичева Л.А. Разработка пленочного испарителя с падающей пленкой// Всесоюз.конф. по теории и практике ректификации. Северодонецк: ГосНИИметаллпроект. 1986. С. 10-12.

13 Клыков М.В., Сукиасян З.М. Исследование испарения водонефтяных эмульсий в падающей пленке// Современное состояние переработки нефти: материалы науч.-практ. конф. (Уфа, 19 мая 2004 г.) Уфа: ГУП ИНХП, 2004. С. 264-265.

14 Davis E.J., Hung S.C., Dunn C.S. Simultaneous heat and mass transfer with liquid film vacuum distillation. – “Chem. Eng. Sci.”, 1973, v. 28, N 8, p. 1519 – 1533.

References

1 Pozdnishev G.N. Stabilisaciya i rasrushenie nefjtjanyh emulsiy. M.: Nedra, 1982. 223 s. [in Russian].

2 Tronov V.P. Rasrushenie emulsify pri dobyche нефти. M.: Nedra, 1974. 272 s. [in Russian].

3 Levchenko, D. N., Bergstein N. In., Khudyakov, A. D., Nikolaev N.M. Emulsii нефти s vodoy i metody ih rasrusheniya. M.: Himiya, 1967. 100 s. [in Russian].

4 Geller S.I. Masut kak toplivo. M.: Nedra, 1965. 495 s. [in Russian].

5 Klykov M.V. Issledovanie prozessa vyparivaniya vody is emulsionnogo nefteshlama/ Klykov M.V., Girnov B.S., Kuzuev K.A. // Neftepererabotka i neftehimiya. 2009. №7. S. 37-40. [in Russian].

6 Reid R., Prausnitz J., Sherwood T. Svoystva gasov i gidkostey: Spravochnoe posobie/ Per. s angl. Pod red. B.I.Sokolova. 3-e izd., pererab i dop. L.: Chimiya, 1982. 592 s. [in Russian].

7 Praktikum po kolloidnoy chimii: Uchebnoe posobie/ Pod red. M.I. Gelfmana– SPb.: Isd-vo «Lan», 2005. 256 s. [in Russian].

8 Raschety osnovnyh prozessov i apparatov neftepererabotki: Spravochnik / Rabinovich, G. G., Ryabykh, P. M., Khokhryakov P.L., i dr.; Pod red. E.N. Sudakova. 3-e isd., pererab. i dop. M.: Himiya, 1979. 568 s. [in Russian].

9 Nasmeev U. G. Masutnye hosyajstva TES. M.: Isdatelstvo MEI, 2002. 612 s. [in Russian].

10 Plenochnaya teplo- i massoobmennaya apparatura (Prozessy i apparaty himicheskoy tehnologii)/ Pod red. V. M. Olevskogo M.: Himiya, 1988. 240 s. [in Russian].

11 Domanski N. V., Sokolov V.N. Opredelenie regimov ustojchivoj raboty vyparnyh apparatov s padauchej plenкой// Gurn.prikl.himii. 1967. T.40, № 2. S. 365-370. [in Russian].

12 Klykov M.V., Ismajlov R.B., Fomicheva L.A. Rasrabotka plenochnogo isparitelya s padauchej plenкой// Vsesous.konf. po teorii i praktike rektifikazii: – Severodonezk; GosNIImetalproekt.1986 S. 10-12. [in Russian].

13 Klykov M.V., Sukiasyan S.M. Issledovanie ispareniya vodoneftyanyh emulsij v padauchej plenке / Sovremennoe sostoyanie pererabotki nefti: nauchno-prakticheskaya konferenziya (Ufa, 19 maya 2004 г.): Materialy nauchno-prakticheskoy konferenzii. Ufa: GUP INHP, 2004. S. 264-265. [in Russian].

14 Davis E.J., Hung S.C., Dunn C.S. Simultaneous heat and mass transfer with liquid film vacuum distillation. “Chem. Eng. Sci.”, 1973, v. 28, N 8, p. 1519-1533.

Сведения об авторах

About the authors

Клыков М.В., канд. техн. наук, доцент ФГБОУ ВПО УГНТУ, филиал, г. Салават, Российская Федерация

M.V. Klykov, Candidate of Engineering Sciences, Associate Professor FSBEI HPE USPTU, branch Salavat the Russian Federation
e-mail: klykovm@mail.ru

Алушкина Т.В., канд. техн. наук, доцент ФГБОУ ВПО УГНТУ, филиал, г. Салават, Российская Федерация

T.V. Alushkina, Candidate of Engineering Sciences, Associate Professor FSBEI HPE USPTU, Salavat branch, the Russian Federation
e-mail: alu1@yandex.ru

Абросимова М.О., студент гр. МХ-10-21, ФГБОУ ВПО УГНТУ,
филиал, г. Салават, Российская Федерация

M.O. Abrosimova, Student of MX-10-21 Group, FSBEI HPE USPTU,
branch, Salavat, the Russian Federation

e-mail: 000akira000@mail.ru