

Применение дисульфидного масла для удаления парафинистых отложений на оборудовании установок стабилизации конденсата

Константин П. Узун ²	zavod330@gmail.com	 0000-0003-3634-0325
Елена А. Чернышева ¹	elenchernysheva@mail.ru	 0000-0002-3212-3748
Татьяна А. Курякова ²	Tany_kur1975@mail.ru	 0000-0003-0238-2885
Лариса В. Межуева ³	larisam57@mail.ru	 0000-0002-6935-8911

1 РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, Ленинский пр-т., 65, Москва, 119991, Россия

2 РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина филиал в г. Оренбурге, ул. Юных Ленинцев, 20, г. Оренбург, 460047, Россия

3 Оренбургский государственный университет, пр. Победы, 13, 460018, г. Оренбург

Аннотация. На установке стабилизации конденсации Оренбургского газоперерабатывающего завода (ОГПЗ) ООО «Газпром переработка» остро стоит проблема асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО) вследствие чего: ухудшается работа теплообменного оборудования, асфальтосмолопарафиновые отложения накапливаются на тарелках и в кубовой части колонны стабилизации, образуются пирофорные соединения, осложняющие пропарку системы при подготовке оборудования к ремонту. В настоящее время для очистки теплообменного оборудования от АСПО на установке используют водяной пар, что неблагоприятно сказывается на технологическом режиме установки стабилизации и резервуарного парка хранения стабильного конденсата. В соответствии с методикой хроматографического анализа определен состав «дисульфидного масла», получаемого на Оренбургском газоперерабатывающем заводе и нестабильного конденсата в смеси с нефтью, определены физико-химические показатели. Предложена простая в осуществлении экспресс-методика, позволяющая определить растворяющую способность дисульфидного масла (ДСМ). Методика не требует привлечения сложных инструментальных методов анализа и математического моделирования и позволяет в короткие сроки с минимальными затратами определить растворяющую способность. Проведенные мероприятия по растворению АСПО позволяют рекомендовать к использованию новый тип растворителя АСПО на основе дисульфидного масла. При этом будут решены задачи как квалифицированного использования этого побочного продукта, так и повышения эффективности очистки оборудования от АСПО. Дисульфидное масло в настоящее время закачивается в стабильный конденсат, поэтому его закачка в расширенный конденсат не нарушит технологического режима работы установки стабилизации конденсата, что и подтверждается расчетами.

Ключевые слова: дисульфидное масло, ингибитор, парафинистые отложения, конденсат

Application of disulfide oil for removal of paraffin deposits on the equipment of condensate stabilization units

Konstantin P. Uzun ²	zavod330@gmail.com	 0000-0003-3634-0325
Elena A. Chernysheva ¹	elenchernysheva@mail.ru	 0000-0002-3212-3748
Tatyana A. Kuryakova ²	Tany_kur1975@mail.ru	 0000-0003-0238-2885
Larisa V. Mezhueva ³	larisam57@mail.ru	 0000-0002-6935-8911

1 Gubkin Russian state University of oil and gas, 65, Leninsky ave, Moscow, 119991, Russia

2 RSU of oil and gas (NSU) branch in Orenburg, Young Leninists st., 20, Orenburg, 460047, Russia

3 Orenburg State University, Victory Ave. 13, 460018, Orenburg

Abstract. On installation stabilize the condensation of the Orenburg gas processing plant (OGPP), ООО "Gazprom pererabotka" acute problem of deposition of asphalt-resin-paraffin deposits (ARPD) resulting in worse job of heat transfer equipment, asphalt-resin-paraffin deposits build up on the plates and in the bottom of the column stabilization, the formation of pyrophoric compounds, complicating the steaming system in the preparation of the equipment to repair. Currently, water vapor is used to clean the heat exchange equipment from the ARPD at the plant, which adversely affects the technological mode of the stabilization unit and the storage tank Park of stable condensate. In accordance with the technique of chromatographic analysis, the composition of "disulfide oil" obtained at the Orenburg gas processing plant and unstable condensate mixed with oil was determined, physical and chemical parameters were determined. An easy – to-implement Express technique is proposed to determine the solvent capacity of disulfide oil (DO). The technique does not require the use of complex instrumental methods of analysis and mathematical modeling and allows in a short time with minimal cost to determine the solvent capacity. The carried out measures on dissolution of ARPD allows to recommend to use a new type of solvent of ARPD on the basis of disulfide oil. At the same time, the tasks of both the qualified use of this by-product and the increase in the efficiency of equipment cleaning from ARPD will be solved. Disulfide oil is currently pumped into stable condensate, so its injection into expanded condensate will not violate the technological mode of operation of the condensate stabilization unit, which is confirmed by calculations.

Keywords: disulfide oil, inhibitor, paraffin deposits, condensate

Введение

На установке стабилизации конденсации Оренбургского ПЗ ООО «Газпром переработка» остро стоит проблема отложения АСПО вследствие чего:

- ухудшается работа теплообменного оборудования;
- АСПО накапливается на тарелках и в кубовой части колонны стабилизации;

Для цитирования

Узун К.П., Чернышева Е.А., Курякова Т.А., Межуева Л.В. Применение дисульфидного масла для удаления парафинистых отложений на оборудовании установок стабилизации конденсата // Вестник ВГУИТ. 2019. Т. 81. № 3. С. 249–254. doi:10.20914/2310-1202-2019-3-249-254

For citation

Uzun K.P., Chernysheva E.A., Kuryakova T.A., Mezhueva L.V. Application of disulfide oil for removal of paraffin deposits on the equipment of condensate stabilization units. *Vestnik VGUIT* [Proceedings of VSUET]. 2019. vol. 81. no. 3. pp. 249–254. (in Russian). doi:10.20914/2310-1202-2019-3-249-254

- образуются пирофорные соединения, осложняющие пропарку системы при подготовке оборудования к ремонту [1–5].

В настоящее время для очистки теплообменного оборудования от АСПО на установке используют водяной пар, что неблагоприятно сказывается на технологическом режиме установки стабилизации и резервуарного парка хранения стабильного конденсата:

- во время проведения пропарки полностью останавливают работу теплообменного оборудования и соответственно сокращается загрузка установки по сырью;

- происходит увеличение количества подтоварной воды при проведении пропарки без остановки теплообменников, соответственно необходимо дополнительное отстаивание стабильного конденсата в товарном парке от подтоварной воды;

- увеличивается количество вывода некондиции с данных установок [6–8].

Удаление АСПО с поверхности другого оборудования возможно только в период проведения планово-предупредительного ремонта установки [9–11].

На основании вышеизложенного предлагается провести испытания дисульфидного масла, вырабатываемого на ОГПЗ в качестве растворителя для уменьшения парафинистых отложений в расширенном конденсате на установке стабилизации конденсата ОГПЗ.

Были определены основные задачи:

- экспериментальное исследование процессов растворения АСПО в дисульфидном масле. Установление направлений процессов растворения различных компонентов АСПО;
- сравнительная оценка эффективности ингибиторов АСПО, промышленного производства и дисульфидного масла.

Материалы и методы

В соответствии с методикой хроматографического анализа определен состав «дисульфидного масла», получаемого на ОГПЗ, и нестабильного конденсата в смеси с нефтью ОНГКМ, определены физико-химические показатели (таблицы 1, 2).

Как видно из таблицы 1 при проведении исследований эффективности растворения АСПО использована смесь дисульфидного масла с углеводородами 3:7.

Таблица 1.

Физико-химические показатели дисульфидного масла

Table 1.

Physical and chemical properties of disulfide oil

Показатель Indicator	Фактические значения Actual values					
	04.07.18	05.07.18	08.07.18	09.07.18	10.07.18	Средние показатели Average
Внешний вид Appearance	Мутная жидкость желто-зеленого цвета Turbid liquid yellow-green color					
Фракционный состав, °C Fractional composition, °C						
Температура нк Temperature NK	108	112	105	107	109	108,2
10% об.	117	115	114	115	115	115,2
20% об.	118	118	114	118	117	117
30% об.	120	120	115	119	118	118,4
40% об.	124	123	117	123	120	121,4
50% об.	128	127	118	125	124	124,4
60% об.	133	132	121	129	126	128,2
70% об.	144	141	124	137	135	136,2
80% об.	155	151	132	151	147	147,2
90% об.	173	166	151	184	165	167,8
Температура кк Temperature KK	205	207	194	196	206	201,6
Выход Output	99	98,5	99	99	99	98,9
Остаток Residue	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Потери Toll	0,5	1	0,5	0,5	0,5	0,6
Компонентный состав, % масс. Component composition, % wt.						
17,72	16,13	31,06	18,45	18,46	20,364	
7,32	11,17	15,67	9,77	8,78	10,542	
74,96	72,7	53,27	71,78	72,76	69,094	
Плотность при 20 °C, г/см ³ Density at 20 °C, g/cm ³	0,902	0,903	0,962	0,907	0,932	0,9212

Таблица 2.

Физико-химические показатели нестабильного конденсата

Table 2.

Physico-chemical parameters of unstable condensate

Показатель Indicator	1-я декада апреля 1 decade April	2-я декада апреля 2 decade April	3-я декада апреля 3 decade April	Апрель April
Компонентный состав, в том числе: Component composition, including:				
Метанол Methanol	0,01	0,01	0,01	0,01
Диоксид углерода Carbon dioxide	0,09	0,10	0,10	0,10
Сероводород Hydrogen sulphide	1,02	1,29	1,29	1,20
Меркаптаны Mercaptan	0,36	0,42	0,38	0,39
Азот Nitrogen	0,04	0,01	0,0	0,02
Метан Methane	0,46	0,49	0,58	0,51
Этан Ethane	0,42	0,59	0,54	0,52
Пропан Propane	1,40	1,84	1,70	1,65
и-Бутан I-Bhutan	0,80	1,05	0,93	0,93
Бутан Bhutan	2,58	3,25	2,97	2,93
и-Пентан I-Pentane	2,12	3,04	2,55	2,57
Пентан Pentane	2,50	3,40	2,88	3,00
Гексан+ Hexane+	88,20	84,30	86,07	86,17
Плотность при рабочих условиях, г/см ³ Density under working conditions, g / cm ³	0,832	0,785	0,782	0,800
Содержание свободной воды, % масс. Free water content, % wt.	< 0,01			
Содержание эмульсионной воды, % масс. Emulsion water content, % wt.	-			
Содержание механических примесей, % масс. Content of mechanical impurities, % by weight.	-			

Для дальнейших исследований взяты отложения с оборудования до его пропарки.

В исследуемых образцах АСПО было определено содержание углеводородов, твердых парафинов, смол и асфальтенов. Деление отложений на групповые компоненты в значительной мере отражает различия в растворимостях этих компонентов в растворителях, применяющихся в практике анализа остаточных нефтепродуктов, ближайших аналогов АСПО. Поэтому исследования проводились с использованием адсорбционных методов анализа остаточных нефтепродуктов

по Маркуссону. Метод заключается в предварительном удалении асфальтово-смолистых веществ из остатка, их экстракции, адсорбции и последующем выделении парафина смесью ацетона и толуола (таблица 3).

Из таблицы 3 видно, что АСПО остатка характеризуется высоким содержанием парафиновых УВ. Парафинистый тип отложений и, как следствие, их невысокая полярность указывают на то, что основу композиции для разрушения структуры АСПО должны составлять низкокипящие компоненты.

Таблица 3.

Состав и плотность остатка нестабильного конденсата в смеси с нефтью

Table 3.

Composition and density of the residue of the oil composition of the Compound in a mixture with oil

Дата Data	Состав, % масс. Composition, % wt.			Плотность, г/см ³ Density, g / cm ³
	Асфальтены asphaltenes	Смолы resins	Углеводороды + твердые парафины Hydrocarbons + solid paraffins	
04.07.18	0,414	16,800	82,786	0,918
08.07.18	0,398	17,500	82,102	0,926
10.07.18	0,559	18,400	81,041	0,928
Средние показатели Average	0,457	17,567	81,976	0,924

Дисульфидное масло испытывали на растворяющую способность. Растворение остатка нестабильного конденсата в дисульфидном масле проводили при температурах 20; 90 °С и при разных соотношениях: 9:1, 8:2, 7:3, 1:1, 3:7 соответственно.

Испытуемый образец при исследуемой температуре перемешивали в течение 5 мин. Затем содержимое отфильтровывали через предварительно взвешенный фильтр – черная лента. Фильтр с частицами АСПО высушивали при комнатной температуре до постоянного веса.

Растворяющую способность X вычисляли по формуле

$$X = 100 - \frac{m_0 - m_1}{m_0} \cdot 100,$$

где m_0 – масса пробы до опыта, г; m_1 – масса пробы, отфильтрованной после опыта, г.

За результат измерения принимают среднее арифметическое результатов параллельных измерений. Количество проведенных параллельных измерений четыре.

Результаты и обсуждение

Результаты исследований растворения остатка нестабильного конденсата в ДСМ представлены в таблицах 4–5.

Приведены усредненные экспериментальные данные, полученные как средние арифметические четырех параллельных измерений.

Таблица 4.

Экспериментальные данные растворения остатка в ДСМ

Table 4.

Experimental data of dissolution of the residue in DSM

Проба Sample	Объем ДСМ, см ³ DCM Volume, cm ³	Объем остатка, см ³ Volume residue, cm ³	Плотность смеси, г/см ³ Mixture density, g/cm ³	Время фильтрации при t=20 °С Time of filtration t=20 °С	Время фильтрации при t=90 °С Time of filtration t=90 °С
Холостая проба Blank sample	-	100	0,924	Не фильтруется not filtered	
1	70	30	0,905	20 min	8 min
2	50	50	0,908	28 min	22 min
3	30	70	0,912	2,3 h	1,2 h
4	20	80	0,917	8 h	2,4 h
5	10	90	0,918	24 h	12 h

Таблица 5.

Расчет растворяющей способности ДСМ

Table 5.

Calculation of the solvent capacity of DSM

Проба Sample	Масса смеси, г Mass of mixture, g	Масса отфильтрованной смеси при t=20 °С, г Mass of filtered mixture at t=20 °С, g	Масса отфильтрованной смеси при t=90 °С, г Mass of filtered mixture at t=90 °С, g	Растворяющая способность, % при t=20 °С Solvent capacity, % at t=20 °С	Растворяющая способность, % при t=90 °С Solvent capacity, % at t=90 °С
Холостая проба Blank sample	92,4	0	0	0,00	0,00
1	90,5	90,3	90,45	99,78	99,94
2	90,8	90,5	90,65	99,67	99,83
3	91,2	90,4	90,70	99,12	99,45
4	91,7	90,9	91,10	99,13	99,35
5	91,8	90,9	91,10	99,02	99,24

Заключение

Предложена простая в осуществлении экспресс-методика, позволяющая определить растворяющую способность ДСМ. Методика не требует привлечения сложных инструментальных методов анализа и математического моделирования и позволяет в короткие сроки с минимальными затратами определить растворяющую способность.

Способ оценки эффективности растворения остатка в ДСМ, учитывающий особенности процесса растворения отложений, основывающийся на статическом режиме исследований, характеризуется низкой ошибкой эксперимента и высокой точностью получаемых результатов. Использование предложенного способа позволяет исключить действие всех факторов, кроме природы растворителя, и позволяет получить эффективность, обусловленную исключительно химическим составом ДСМ и его действием на АСПО.

Проведенные мероприятия по растворению АСПО позволяют рекомендовать к использованию новый тип растворителя АСПО на основе дисульфидного масла. При этом будут решены задачи как квалифицированного использования этого побочного продукта, так и повышения эффективности очистки оборудования от АСПО.

По результатам проведенных исследований дисульфидное масло обладает растворяющей способностью по отношению к АСПО, даже при низких концентрациях (1:9).

Проведенные расчеты показывают, что оборудование при введении в сырьевой поток дисульфидного масла справится с дополнительной нагрузкой.

Изучение литературных данных и проведенные исследования позволяют предположить, что дисульфидное масло может быть использовано в качестве растворителя АСПО.

Дисульфидное масло в настоящее время закачивается в стабильный конденсат, поэтому его закачка в расширенный конденсат не нарушит технологического режима работы установки стабилизации конденсата, что и подтверждается расчетами [12–14].

Кроме того, дисульфидное масло, проходя по всей установке стабилизации, промывает тарелки колонны стабилизации, змеевики печи подогрева конденсата, трубное и межтрубное пространство теплообменного оборудования.

Литература

- 1 Бусыгина Н.В., Бусыгин И.Г. Технология переработки природного газа и газового конденсата. Оренбург, ИПК «Газпромнефть», 2002. 428 с.
- 2 Yi Z.G., Wang X.M., Ouyang M.G., Zhang D.Q. et al. Airsoil exchange of dimethyl sulfide, carbon disulfide, and dimethyl disulfide in three forests in south China // *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*. 2010. V. 115. №D18. P. 302. doi: 10.1029/2010JD014130
- 3 Finlayson-Pitts B.J., Pitts J.N. Acid deposition: Formation and fates of inorganic acids in the troposphere // *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere. Theory, Experiments, and Applications*. San Diego, CA: Academic Press, 2000. P. 294–348. doi: 10.1016/B978-012257060-5/50010-1
- 4 Дюсенгалиев К.И., Серикр Т.П., Бисенов А.С. Органические дисульфиды: реакционная способность и перспективы использования. 2004.
- 5 Cerexagri I. Hydrolysis of Dimethyl Disulfide in Aqueous Media. PA: King of Prussia, 2006.
- 6 van Lerdam R.C., De Bok A., Lomans B.P., Stas A.J. et al. Volatile organic sulfur compounds in anaerobic sludge and sediments: biodegradation and toxicity // *Environ Toxicol Chem*. 2006. V. 25. № 12. P. 3101–3109.
- 7 Wildlife International. Dimethyl Disulfide: A 96-Hour Toxicity Test with the Freshwater Alga (*Anabaena flos-aquae*). Easton, MD: Wildlife International, 2008.
- 8 Мурин В.И., Кисленко Н.Н., Сурков Ю.В. Технология переработки природного газа и конденсата. Справочник. В 2 ч. М.: ООО «Недра – Бизнесцентр», 2002. 517 с.
- 9 Персиянцев М.Н. Добыча нефти в осложненных условиях. М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 2000. 653 с.
- 10 Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1991. 432 с.
- 11 Сарданашвили А.Г., Львова А.Н. Примеры и задачи по технологии переработки нефти и газа. М.: Химия, 2017.
- 12 Скобло А.И., Молоканов Ю.К., Владимиров А.И., Щелкунов В.А. Процессы и аппараты нефтегазопереработки и нефтехимии. М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 2000. 677 с.
- 13 Фомочкин А.В. Производственная безопасность. М.: Нефть и газ, 2004. 448 с.
- 14 Шарифуллин А.В. Эффективность действия прямогонных нефтяных фракций по удалению асфальтосмолопарафиновых отложений // *Нефтяное хозяйство*. 2001. № 4. С. 46–47.

References

- 1 Busygina N.V., Busygin I.G. Technology of natural gas and gas condensate. Orenburg, IPC Gazpromneft, 2002. 428 p. (in Russian).
- 2 Yi Z.G., Wang X.M., Ouyang M.G., Zhang D.Q. et al. Airsoil exchange of dimethyl sulfide, carbon disulfide, and dimethyl disulfide in three forests in south China. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*. 2010. vol. 115. no. D18. pp. 302. doi: 10.1029/2010JD014130
- 3 Finlayson-Pitts B.J., Pitts J.N. Acid deposition: Formation and fates of inorganic acids in the troposphere. *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere. Theory, Experiments, and Applications*. San Diego, CA, Academic Press, 2000. pp. 294–348. doi: 10.1016/B978-012257060-5/50010-1
- 4 Dyusengaliev K.I., Serikr T.P., Bisenov A.S. Organic disulfides: reactivity and use prospects. 2004. (in Russian).
- 5 Cerexagri I. Hydrolysis of Dimethyl Disulfide in Aqueous Media. PA, King of Prussia, 2006.
- 6 van Lerdam R.C., De Bok A., Lomans B.P., Stas A.J. et al. Volatile organic sulfur compounds in anaerobic sludge and sediments: biodegradation and toxicity. *Environ Toxicol Chem*. 2006. vol. 25. no. 12. pp. 3101–3109.
- 7 Wildlife International. Dimethyl Disulfide: A 96-Hour Toxicity Test with the Freshwater Alga (*Anabaena flos-aquae*). Easton, MD, Wildlife International, 2008.
- 8 Murin V.I., Kislenco N.N., Surkov Yu.V. Technology for processing natural gas and condensate. Directory. Moscow, Nedra-Business Center LLC, 2002. 517 p. (in Russian).
- 9 Persiyantsev M.N. Oil production in difficult conditions. Moscow, Nedra-Business Center LLC, 2000. 653 p. (in Russian).
- 10 Rabinovich V.A., Khavin Z.Ya. Brief chemical reference. Chemistry, 1991. 432 p. (in Russian).

11 Sardanashvili A.G., Lvov A.N. Examples and objectives of oil and gas processing technology. Moscow, Chemistry, 2017. (in Russian).

12 Skoblo A.I., Molokanov Yu.K., Vladimirov A.I., Schelkunov V.A. Processes and apparatuses for oil and gas refining and petrochemicals. Moscow, Nedra-Business Center LLC, 2000. 677 p. (in Russian).

13 Fomochkin A.V. Work safety. Moscow, Oil and gas, 2004. 448 p. (in Russian).

14 Sharifullin A.V. Efficiency of the action of straight-run oil fractions for the removal of asphalt-resin-paraffin deposits. Oil industry. 2001. no. 4. pp. 46–47. (in Russian).

Сведения об авторах

Константин П. Узун аспирант, РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина филиал в г. Оренбурге, ул. Юных Ленинцев, 20, г. Оренбург, 460047, Россия, zavod330@gmail.com

<https://orcid.org/0000-0003-3634-0325>

Елена А. Чернышева к.т.н., РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, Ленинский пр-т., 65, Москва, 119991, Россия, elenchernysheva@mail.ru

<https://orcid.org/0000-0002-3212-3748>

Татьяна А. Курякова к.т.н., РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина филиал в г. Оренбурге, ул. Юных Ленинцев, 20, г. Оренбург, 460047, Россия, Tany_kur1975@mail.ru

<https://orcid.org/0000-0003-0238-2885>

Лариса В. Межуева д.т.н., профессор, кафедра пищевой биотехнологии, Оренбургский государственный университет, пр. Победы, 13, г. Оренбург, 460018, Россия, larisam57@mail.ru

<https://orcid.org/0000-0002-6935-8911>

Вклад авторов

Все авторы в равной степени принимали участие в написании рукописи и несут ответственность за плагиат

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about authors

Konstantin P. Uzun graduate student, Russian State University of Oil and Gas (NRU) named after I.M. Gubkin branch in Orenburg, Young Leninists st., 20, Orenburg, 460047, Russia, zavod330@gmail.com

<https://orcid.org/0000-0003-3634-0325>

Elena A. Chernysheva Cand. Sci. (Engin.), Russian State University of Oil and Gas named after I.M. Gubkina, Leninsky ave. 65, Moscow, 119991, Russia, elenchernysheva@mail.ru

<https://orcid.org/0000-0002-3212-3748>

Tatyana A. Kuryakova Cand. Sci. (Engin.), Russian State University of Oil and Gas (NRU) named after I.M. Gubkin branch in Orenburg, Young Leninists st., 20, Orenburg, 460047, Russia, Tany_kur1975@mail.ru

<https://orcid.org/0000-0003-0238-2885>

Larisa V. Mezhueva Dr. Sci. (Engin.), professor, food biotechnology department, Orenburg State University, Victory Ave., 13, Orenburg, 460018, Russia, larisam57@mail.ru

<https://orcid.org/0000-0002-6935-8911>

Contribution

All authors are equally involved in the writing of the manuscript and are responsible for plagiarism

Conflict of interest

The authors declare no conflict of interest.

Поступила 22/07/2019	После редакции 07/08/2019	Принята в печать 23/08/2019
Received 22/07/2019	Accepted in revised 07/08/2019	Accepted 23/08/2019