

УДК 66.01:622.323:665.5

НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В ХИМИЧЕСКОЙ, НЕФТЯНОЙ И НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ, ОСНОВАННЫЕ НА БЕЗРЕАГЕНТНЫХ МЕТОДАХ

Н. А. Пивоварова

Астраханский государственный технический университет, Астрахань, Россия

Приведены краткие сведения о новых промышленных технологиях, основанных на применении различных физических принципов: радиационном, вибрационном, акустическом, микроволновом, электромагнитном и других в химической, нефтяной и нефтеперерабатывающей промышленности. Показана перспективность применения электромагнитной обработки жидкостей и дана классификация способов ее осуществления. Отмечены экологические аспекты этой безреагентной технологии.

Создание современного, высокоэффективного и экологически чистого производства требует интенсификации химико-технологических процессов, разработки и внедрения новых технологий, совершенствования мер по ресурсо- и энергосбережению.

Наряду с развитием и совершенствованием традиционных технологий воздействия на материю, все большее применение находят безреагентные методы, реализуемые на основе физических принципов: электрических, магнитных, радиационных, акустических, микроволновых, вибрационных, лазерных и т. д. Разрабатываются перспективные направления по созданию новых технологий на основе применения высококонденсированных источников энергии [1]. Более того, по мнению авторов работы [2], модернизация традиционных технологий в области варьирования новых параметров и компонентов процесса или среды лишь незначительно повышает показатели существующих процессов. Резкое повышение эффективности производства и качества получаемых продуктов можно добиться только путем применения нетрадиционных способов воздействия на процесс.

Особенности дисперсного строения и межфазные явления в водных, нефтегазовых и других системах делают эти системы открытыми для внешних физических воздействий [3]. Как и в других областях промышленности, в химической, нефтяной и нефтеперерабатывающей промышленности можно привести немало примеров применения нетрадиционных методов и технологий. Иллюстрации некоторых из них приведены ниже.

В качестве одного из способов интенсификации различных химико-технологических процессов авторы работы [4] предлагают наложение низкочастотных колебаний в сочетании с применением многофункциональных аппаратов. Длительность процесса сушки химических препаратов, осуществляемого в вибрационном аппарате, сократилась на порядок, скорость растворения и фильтрования веществ — в 3–6 раз.

Воздействие люминесцентного электролиза на воду снижает концентрации примесей тяжелых металлов до тысячных долей [5]. Применение радиацион-

но-термической обработки в пучке ускоренных электронов открывает возможность принципиально изменить процесс синтеза и регенерации катализаторов, сократить в 10—100 раз продолжительность обработки твердых сыпучих материалов, снизить содержание вредных примесей и максимально сохранить структуру носителя [2].

Авторы работы [6] считают малоперспективными существующие технологии глубокой переработки нефти, основанные на каталитических методах ввиду их многоступенчатости, энергоемкости и высокой стоимости. В качестве выхода из этой ситуации авторы предлагают использование широкого арсенала физических методов обработки нефтей и нефтепродуктов, таких как электронно-лучевая, ультразвуковая, лазерная. Экспериментальные исследования позволили получить многообещающие результаты при радиационно-термическом крекинге мазута. Так, выход бензиновой фракции составил 20 мас. %, дизельной — 60, тяжелый остаток — около 10 мас.%, были получены также углеводородные газы, представляющие сырье для нефтехимии.

Упомянутые выше акустические поля давно и успешно применяются для предотвращения карбонатно-кальциевых и железистых накипей [7, 8]. Однако воздействие акустического поля на пластовые воды применяется сравнительно недавно. Этот метод позволяет снизить отложения карбонатных солей в центробежных насосах при эксплуатации нефтяных скважин, в результате чего повышается межремонтный пробег скважин в 2—14 раз [9].

Значительные возможности интенсификации технологических процессов открывают акустические методы и в переработке углеводородов, например, при синтезе полимеров методом эмульсионной полимеризации [9]. Большое значение в этом процессе играет качество водной эмульсии мономера. При воздействии ультразвука эффективность приготовления эмульсии возрастет на порядок по сравнению с перемешиванием. Преимущества ультразвуковой обработки проявляются и на стадии полимеризации стирола [9]. Применение ультразвука при перегонке нефтяного сырья приводит к перераспределению углеводородов по фракциям и, как следствие, к изменению в выходах и качестве продуктов перегонки [10].

Примером успешного внедрения технологии, основанной на другом физическом принципе — радиоволновом, можно назвать процесс разрушения стойких нефтяных эмульсий на модульной установке. Воздействие на поток эмульсии сфокусированным микроволновым пучком высокой энергии приводит к расслоению даже чрезвычайно стойкой эмульсии, содержащей не только около 70 % воды, но и 10 % твердых частиц. В результате удается извлечь из эмульсии 98—99 % углеводородов, чистота которых составляет 99,9 %, т. е. практическое отсутствие воды и механических примесей [11].

Одной из нетрадиционных технологий, представляющей большой интерес, является обработка электромагнитными полями. История использования магнитного поля в промышленности недолгая, однако представляет широкий

спектр приемов и методов, применяемых в самых разных отраслях промышленности. Можно условно выделить во всех вариациях применения магнитного поля следующие группы: облучение переменным электромагнитным полем, магнетохимия, поточная обработка в постоянном магнитном поле.

Весьма перспективным является применение высокочастотного переменного магнитного поля, в частности, при разработке нефтяных месторождений. Размещение в пласте излучателя электромагнитного поля вызывает протекание ряда физико-химических процессов, которые способствуют снижению вязкости нефти вследствие нагревания, снижению температуры начала кристаллизации парафина в нефти, демульсации нефти, снижению поверхностного натяжения на границе нефть—порода, проявлению дополнительных градиентов давления за счет взаимодействия электромагнитного поля с пластовой жидкостью [12].

Интенсификация технологических процессов в соответствии с классическими представлениями магнетохимии достигается воздействием сильных магнитных полей на системы, обладающие достаточно высокой магнитной восприимчивостью, причем реакция протекает в магнитном поле. Способ весьма сложен в техническом отношении, а требования к веществам, используемым в качестве сырья, ограничивают их выбор [13].

Поточная магнитная обработка в постоянном магнитном поле осуществляется в течение долей секунды; обработке подвергаются системы, магнитная восприимчивость которых ничтожно мала, а физико-химические реакции протекают после магнитной обработки [13]. Аппаратурное воплощение этого способа достаточно простое [7, 13, 14].

Последняя группа является наиболее распространенной по характеристикам используемых веществ и техническому решению магнитной обработки потока. Самым первым применением стало наложение электромагнитного поля на воду, питающую паровой котел, запатентованное инженерами С. Кэмпбелом и В. Францем в США в 1890 г. [15]. Однако прошло несколько десятилетий, прежде чем такой способ предупреждения накипеобразования стал массово применяться в промышленности.

В 1945 г. в Бельгии Т. Вермайрен запатентовал применение магнитной обработки воды как способ уменьшения накипеобразования. Открытие получило распространение и практическое применение [16]. В начале 50-х гг. в Советском Союзе, а затем в США начали широко применять обработку магнитными полями в теплоэнергетике, а позже — в строительстве, сельском хозяйстве и медицине [13, 14].

Повышение эффективности и стабильности работы парового котла, обеспечивающего технологическим паром и энергией процессы переработки нефти и газа, положительно сказывается на работе всего комплекса. Дело в том, что аварии в котлах, сопряженные с накипеобразованием, вызывают вторичные потери (снижение производительности установок, полная их остановка,

получение некондиционной продукции, дополнительный расход энергии и ресурсов на пуск и остановку установки и т. п.), которые во много раз превышают первичные потери, т. е. потери, связанные с ремонтом котла, заменой труб, чисткой и т.д. Так, внедрение магнитной обработки воды, питающий паровой котел на нефтеперерабатывающем заводе, позволило уменьшить число сбоев в технологической цепочке, связанных с накипеобразованием, и сократить время простоев на порядок, уменьшить расход топлива на 5 % [17].

Как известно, для осуществления технологических процессов в химической и нефтеперерабатывающей промышленности требуются подготовка и очистка воды. Широкие возможности для интенсификации очистки от ферромагнитных частиц, сокращения длительности технологического цикла открывает применение магнитных полей. Водоочистка от ферромагнитных частиц может быть условно подразделена на магнитофильтрационные, ферритные, магнито-сорбционные, методы ферромагнитных ионитов [18]. Коэффициент очистки воды от железа при оптимально подобранных параметрах обработки составляет 95—98 %.

Процесс умягчения и деминерализации воды, осуществляемый методами ионного обмена, известкования и другими, существенно улучшается при использовании магнитной обработки воды, поступающей в фильтр или отстойник, или протекающей по внутреннему пространству фильтра. Применение магнитной обработки позволяет сократить межрегенерационный период работы фильтров в 1,2—1,5 раза, повысить полезную емкость фильтра на 10—20 %, снизить щелочность при фильтровании и улучшить прозрачность воды в 2—3 раза [19].

Применение электромагнитной обработки суспензий значительно улучшает коагуляцию и снижает отложения в оборудовании, сокращает время сгущения и повышает эффективность осветления почти вдвое [13, 20].

Общеизвестно огромное значение очистки сточных вод от нефтепродуктов в нефтеперерабатывающей промышленности. Методы очистки можно условно разделить на регенеративные и деструктивные. В обеих группах для углубления и ускорения процесса очистки часто используются катализаторы, ультразвуковое-, γ -, β -излучения, наложение электромагнитных и других полей [13, 21]. Так, при биохимической очистке омагничивание позволяет повысить ее глубину на 30 % при одновременном сокращении времени очистки [13].

Об использовании нетрадиционных технологий (например, облучением ускоренными электронами) при производстве катализаторов упоминалось выше [2]. Наложение магнитного поля также позволяет интенсифицировать процесс синтеза и производства катализаторов, улучшить отмывку суспензии катализатора, уменьшить число промывок [22, 23]. Магнитная обработка пропиточного раствора при приготовлении катализаторов гидроочистки позволяет увеличить количество нанесенного на окись алюминия металла на 5—8 отн. % [24]. Исследования активности нанесенного катализатора синтеза

углеводородов, полученного с применением магнитной обработки, показали увеличение его активности на 13 % и выхода целевых продуктов на 11 мас. % [22].

В нефтяной промышленности установлена принципиальная возможность существенного улучшения вытеснения водой углеводородного флюида из смеси песка и глины (на 18—37 %) и сокращения длительности процесса (в 1,5—2 раза) [13].

Одной из проблем, возникающих при эксплуатации скважин, является кристаллизация парафинов и отложений асфальтенов на стенках нефтепромыслового оборудования. Электромагнитная обработка потока добываемой нефти позволяет существенно уменьшить образование инкрустаций парафинов, асфальтенов и смол [25]. Кроме того, при добыче и транспортировке обводненной нефти происходит интенсивное выделение неорганических солей, что также осложняет эксплуатацию скважины и сокращает межремонтный период эксплуатации. Опыт применения магнитной обработки на выкидных линиях позволил увеличить межремонтный период в среднем в 1,6—3 раза в зависимости от обводненности нефти и солености эмульгированных вод [26]. Помимо предупреждения инкрустаций органического и неорганического характера, магнитная обработка позволяет также добиться лучшего разделения эмульсий [25]. Данные показывают, что степень обезвоживания нефтяной эмульсии составила 94 %, соответственно резко упала соленость — более чем в 30 раз [27].

Снижение вязкости тяжелых нефтей и нефтепродуктов при транспортировке под действием магнитного поля позволяет снизить температуру подогрева флюида и нагрузку на насосную аппаратуру [25].

Неоценимым достоинством метода магнитной обработки водных и нефтяных систем, так же, как и других вышеупомянутых безреагентных методов, является экологичность. Это достигается ограничением или полным исключением использования специальных реагентов, промывок и других операций, что существенно снижает количество твердых, жидких и газообразных отходов и сточных вод. На примере магнитной обработки питательной воды парового котла показано, что прекращение накипеобразования позволяет, с одной стороны, отказаться от традиционной схемы химводоподготовки и кислотных промывок котла, что сокращает количество сточных вод на 27 тыс. м³ в год, а с другой стороны — улучшает теплопередачу через чистые стенки труб, что приводит к уменьшению количества сжигаемого топлива, а следовательно, и количества дымовых газов на 1,5 тыс. т/год, в том числе диоксида серы на 29 т и окислов азота на 7,5 т [28].

Существенный вклад в охрану окружающей среды вносит также применение магнитных полей на транспорте. В 80-х гг. магнитная обработка топлива стала применяться как элемент технологии топливоиспользования [29—36]. При этом наблюдают не только более рациональное использование топлива и улучшение работы двигателя, но и значительное снижение выброса токсичных компонентов выхлопных газов. Так, при использовании устройства для

магнитной обработки бензина отмечают снижение потребления бензина с 18,34 до 19,38 миль/галлон, содержание остаточных углеводородов в выхлопных газах — с 0,194 до 0,085 г/милю, монооксида углерода — с 0,22 до 0,13 % [30]. Показано, что при оптимальном сочетании параметров магнитной обработки бензина на 30—40 % снижается количество остаточных углеводородов и монооксида углерода [37].

Последние годы все большее внимание исследователей привлекает возможность воздействия полями непосредственно на технологические процессы переработки нефти, остаточного сырья и утилизации нефтяного шлама [38—41]. Например, использование магнитного поля при карбамидной депарафинизации не только повышает отбор парафинов на 5—8 мас. % на сырье, но и снижает температуру застывания депарафинированного продукта на 7—10 °С [39, 40].

Для эффективного использования магнитного поля в технологии необходимы теоретические исследования в области ассоциированных жидкостей, содержащих различные природные или технические примеси. Нужны систематизация сведений о его применении, научный подход в разработке основ проектирования аппаратов в каждой конкретной области применения, грамотный монтаж и эксплуатация этих аппаратов, а также поиск простых и достоверных методов контроля над эффектом обработки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гумеров А. Г., Биббаев А. З., Кофман М. М. и др. Новые технологии на основе применения высоконденсированных источников энергии // Нефтегазовые технологии, 1998. № 3. С. 18—19.
2. Соловецкий Ю. И., Лунин В. В. Нетрадиционные способы приготовления и регенерации гетерогенных катализаторов // Химическая промышленность, 1997. № 6 (389). С. 5—9.
3. Сафиева Р. З. Физикохимия нефти. — М.: Химия, 1998. — 448 с.
4. Чистовалов С. М., Чернов А. Н. Способы интенсификации различных химико-технологических процессов путем наложения низкочастотных колебаний и их аппаратное оформление // Химическая промышленность, 1997. № 8 (563). С. 31—35.
5. Кравченко А. В., Барский В. Д., Рудницкий А. Г. и др. Люминесцентный электролиз вод, содержащих ионы тяжелых металлов // Химия и технология воды, 1997. Т. 19. № 3. С. 196—201.
6. Зайкин Ю., Зайкина Р., Надиров Н. Радиация вместо катализаторов // Нефть России, 1997. № 5—6. С. 72—73.
7. Тебенихин Е. Ф. Безреагентные методы обработки воды в энергоустановках. — М.: Энергия, 1987. — 184 с.
8. Зубрилов А. В. Ультразвуковая обработка воды и водных систем. — М.: Энергия, 1973. — 99 с.
9. Туманян Б. П. Ультразвук на промысле и не только // Нефть России, 1997. № 7. С. 45—46.
10. Володин Ю. А. Действие ультразвука на выход продуктов перегонки нефтяного сырья // Сб. Актуальные проблемы применения нефтепродуктов: Тез. докладов. — М.: Изд-во ВИМИ, 1998. С. 95.
11. Radiowave based process recovers oil from sludge at Texas site // Oil & Gas J., 1996. V. 94. № 49. Dec. 2. P. 66—67.
12. Маганов Р., Саяхов Ф. Экологично и экономично // Нефть России. 1998. № 2. С. 46—47.
13. Классен В. И. Омагничивание водных систем. — М.: Химия. 1982. — 296 с.
14. Кострикин Ю. М., Мещерская Н. А., Коровин О. В. Водоподготовка и водный режим энергообъектов низкого и среднего давления: Справочник. — М.: Энергоатомиздат, 1990. — 254 с.
15. Carpenter R. K. Theory of treating fluids magnetically; Corrosion Update 88 National Association of Corrosion Engineers. Canadian Region Eastern Conference Prince Hotel Toronto. October 5th — 7th, 1988. P. 23-28.

16. Vermeiren T. Rev. Soc. Roy. // Belge Ingrs et ind. 1957, №12. P. 464—467.
17. Пивоварова Н. А., Велес Парра Р. Применение электромагнитной обработки воды, питающей паровой котел среднего давления // Химическое и нефтяное машиностроение. 1996. № 5. С. 22—23.
18. Радовенчик В. М., Шутько А. Г., Гомеля Н. Д. Водоочистка с использованием магнитных полей // Химия и технология воды. 1998. № 3. С. 275—300.
19. Душкин С. С., Евстратов В. Н. Магнитная подготовка на химических предприятиях. — М.: Химия, 1986. — 144 с.
20. Гамаянов Н. И. Электромагнитная обработка суспензий // Теоретические основы химической технологии. 1998. Т. 32. № 2. С. 138—141.
21. Бельков В. М., Чой Санг Уонг. Методы глубокой очистки сточных вод от нефтепродуктов // Химическая промышленность. 1998. № 5. С. 14—21.
22. Вопросы теории и практики магнитной обработки воды и водных систем // Сб. II всесоюзного совещания. — М.: Цветмет и информация, 1971. — 316 с.
23. Масагатов Р. М. Алумосиликатные катализаторы и изменение их свойств при крекинге нефтепродуктов. — М.: Химия, 1975. — 272 с.
24. Пивоварова Н. А., Демидов И. Н., Велес Р. Применение магнитной обработки растворов для приготовления катализаторов // Сб. тез. науч.-практ. конф. "Разработка и совершенствование технологий производства катализаторов, каталитических процессов нефтепереработки, органического и неорганического синтеза". — М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1996. С. 5.
25. Electromagnetic Fluid Conditioner // Oil & Gas J. 1996. May 6. V. 94. № 19, P. 21.
26. Алиев Ш. Н., Алагаров Д. М. // Нефтяное дело. 1979. № 9. С. 12—16.
27. Вопросы теории и практики магнитной обработки воды и водных систем // Сб. III Всесоюзного совещания. — Новочеркасск: Изд-во НПИ, 1975. — 265 с.
28. Пивоварова Н. А., Велес Р. Экологические аспекты электромагнитной обработки воды // Вестник АГТУ. Сер. Экология. — Астрахань: Изд-во АГТУ, 1998. С. 83—84.
29. Патент США 4311754 F 02 M 27/00. Heckel K. 03.05.83.
30. Патент США 4424786 F 02 M 27/04. Jean C., Imbert F. 10.01.84.
31. Патент СССР 2497285 F 02 M 27/04. Капитанов В. В. 12.08.78.
32. Патент США 4469076 F 02 M 27/00, 27/04. Wolf C. 09.04.84.
33. Патент Испании 860033024 F 02 M 27/04. Garrido Goig F. 04.11.85.
34. Патент Швеции 669639 F 02 M 27/04. Wildi E., Walti P. 12.30.85.
35. Патент США 4461262 F 02 M 27/00. Chow E. 07.24.84.
36. Патент США 4572145 F 02 M 27/00. Mitchell J. 02.25.86.
37. Пивоварова Н. А., Велес Р., Бейрис О. Снижение токсичности выхлопных газов при использовании магнитной обработки бензина // Сб. Актуальные проблемы применения нефтепродуктов: Тез. докл. науч.-техн. семинара. — М.: ВИМИ, 1998. С. 70.
38. Крючков В. В. Интенсификация процесса депарафинизации остаточного сырья с помощью магнитных полей. Автореф. дис. ... к. т. н., М., 1991, 24 с. МИНГ им. И. М. Губкина.
39. А. с. СССР 707301. С 10 G 43/08. Штейнгардт Г. С., Меньшой В. В., Скиданова Н. И. и др. 07.09.79.
40. А. с. СССР 768245. С 10 G 43/08. Скиданова Н. И., Пивоваров А. Т., Штейнгардт Г. С. 06.06.80.
41. Хафизов Ф. Ш. Разработка технологических процессов и использование волновых воздействий. Автореф. дис. ... д. т. н. Уфа, УГНТУ, 1996. — 45 с.
42. Ашуров Н. В. Влияние силовых полей на структуру и свойства смазочных материалов. Автореф. дис. ... к. т. н. М., МИНГ им. И. М. Губкина. 1989. — 22 с.
43. Окунев Е. Б. Разработка технологии утилизации нефтяных шламов. Автореф. дис. ... д. т. н. Уфа, УГНТУ, 1996. — 26 с.
44. Вергазова Г. Д. Совершенствование технологии процесса формирования пекоуглеродных масс на основе регулирования размеров и качества межфазного слоя. Автореф. дис. ... д. т. н. М., ГАНГ им. И. М. Губкина. 1995. — 49 с.

NEW TECHNOLOGIES IN A CHEMICALS, PETROLEUM AND OIL REFINING INDUSTRY BASED ON REAGENTLESS METHODS

N. A. Pivovarova

Astrakhan State Technical University, Russia

The brief informations about new industrial technologies based on application of various physical principles are indicated: radiation, vibrating, acoustic, microwave, electromagnetic etc. in a chemical, petroleum and oil refining industry. The perspective application of electromagnetic treatment of liquids and the classification of methods of its realization are given. The ecological aspects of this reagentless technology are marked.