

УЛЬТРАЗВУКОВАЯ ИНТЕНСИФИКАЦИЯ УДАЛЕНИЯ СЕРОВОДОРОДА ИЗ МАЗУТА¹

Н. А. Пивоварова, Е. С. Акишина, М. В. Рыжова, Г. В. Власова

*Астраханский государственный технический университет,
Астрахань, Российская Федерация*

Наличие сероводорода в мазуте приводит к возникновению проблемы загрязнения окружающей среды. Сероводород отрицательно влияет и на организм человека – легкая степень отравления развивается в течение 3–4 ч при концентрации сероводорода в воздухе 100 мг/м³. В нормативных документах ограничивают содержание сероводорода в мазуте. Поиск новых доступных способов очистки мазута от сероводорода является актуальным в настоящее время. Рассматривается один из альтернативных методов удаления сероводорода из мазута – ультразвуковая обработка. Рассматриваемый метод позволяет изменить дисперсный состав мазута и интенсифицировать процесс извлечения газовой фазы сероводорода. К преимуществам ультразвуковой обработки относятся отсутствие вводимых реагентов и экологическая чистота, малогабаритность, невысокие энергетические затраты и возможность применения ультразвуковой установки на действующих нефтеперерабатывающих заводах ввиду ее компактности. Исследовано влияние мощности ультразвуковой установки и скорости потока на удаление сероводорода из мазута и изменение его дисперсионного состава. Представлены оптимальные условия проведения ультразвуковой обработки и изложен механизм удаления сероводорода с использованием ультразвуковой обработки.

Ключевые слова: ультразвуковая обработка, нефтяная дисперсная система, мазут, сероводород, методы удаления сероводорода.

Для цитирования: Пивоварова Н. А., Акишина Е. С., Рыжова М. В., Власова Г. В. Ультразвуковая интенсификация удаления сероводорода из мазута // Вестник Астраханского государственного технического университета. 2020. № 2 (70). С. 27–32. DOI: 10.24143/1812-9498-2020-2-27-32.

Введение

Сероводород выделяется из мазута при хранении, транспортировке и операциях слива-налива, что наносит вред здоровью персонала и окружающей среде. Кроме того, сернистые соединения, в частности сероводород, могут вступать в реакции с металлическим оборудованием и вызывать его коррозию. Неактивные сернистые соединения, включающие сульфиды, дисульфиды, тиофен и другие, не вступают в реакцию с металлами, но при нагревании легко разлагаются, образуя сероводород [1].

Методы удаления сероводорода и механизм их действия

Для снижения содержания сероводорода в мазуте применяют физические и химические методы.

К физическим методам удаления сероводорода относятся отпарка, отдув и дегазация. По сути, такие методы представляют собой сочетание процесса очистки и механического перемешивания – они основаны на принципе фазового равновесия (после того как давление достигает определенного значения, легкие фракции улетучиваются, и содержание сероводорода снижается) [2, 3].

Достоинство физических методов заключается в том, что в них не используют дорогостоящих реагентов, не образуют кислых или щелочных стоков, а в товарном продукте общее содержание серы уменьшается за счет удаленного сероводорода и меркаптанов. Недостатком является необходимость установки дополнительных ректификационных и отпарных колонн, десорберов, сопутствующего технологического оборудования, блоков утилизации кислой воды [4].

Химические методы основаны на обработке нефти и нефтепродуктов реагентами, взаимодействующими с сероводородом. Поглотителями называют вещества, которые связывают сероводород в обратимые соединения, способные разлагаться с высвобождением свободного H₂S, а нейтрализаторами – вещества, образующие с ним прочные химические связи [5].

¹ Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда федеральных исследований в рамках научного проекта № 18-29-24001.

В настоящее время все большее распространение получают волновые технологии, которые позволяют в высокой степени интенсифицировать различные процессы в нефтегазопереработке, а именно: повысить производительность оборудования и улучшить качество получаемых нефтепродуктов.

Представления о нефти и о нефтепродуктах как о нефтяных дисперсных системах (НДС) во многом проясняют их поведение, химизм и механизм протекающих в них реакций при воздействии на них внешних сил.

Согласно современным представлениям и динамической модели строения дисперсной частицы, НДС представляют собой коллоидные системы, дисперсная фаза которых состоит из ассоциатов смолисто-асфальтовых компонентов, где ядром выступают асфальтены, а состав сольватной оболочки, в соответствии с полярностью, представлен различными фракциями смол. Соотношение размеров ядра и сольватного слоя НДС зависит от влияния внешних факторов. Внешние воздействия приводят к перестройке структурных единиц асфальтенов, следствием чего является экстремальное изменение физико-химических свойств нефтяных дисперсных систем [6].

При акустическом воздействии происходит уплотнение надмолекулярных структур и перераспределение углеводородных частиц за счет энергии, вносимой в дисперсную систему ультразвуковым полем. Изменение энергетического состояния нефтяной системы прослеживали по изменению концентрации парамагнитных центров при различных температурах. До определенной температуры нефтяная система, обработанная в акустическом поле, находится в более активном состоянии, чем необработанная, т. к. количество парамагнитных центров (ПМЦ) в обработанной фракции выше. После достижения определенной температуры происходит резкое нарастание парамагнитной активности для необработанной фракции, в то время как в обработанной системе повышение температуры ведет к пологому и почти линейному нарастанию концентрации ПМЦ. Инициирование соединений радикального характера переводит сырье в активное состояние и обеспечивает более эффективную переработку [7].

Волновые воздействия различаются по мощности: слабые воздействия изменяют баланс межмолекулярных взаимодействий, дисперсный состав и строение НДС, но практически не затрагивают структуру молекул. Сильные воздействия приводят к изменению не только дисперсного, но и молекулярного состава, т. е. вызывают химические реакции [8].

Ультразвуковое воздействие на жидкие среды эффективнее высокоскоростного перемешивания и низкочастотной вибрации, что обусловлено возникновением в жидких средах кавитационных парогазовых пузырей, накапливающих энергию при их расширении и взрывающихся при сжатии с созданием ударных волн и кумулятивных струй, которые формируют микро- и макротечения. Преимуществами воздействия акустических колебаний звуковых или ультразвуковых частот являются взрыво- и пожаробезопасность процесса; применимость к агрессивным средам; возможность работы при высоких температурах и давлениях [9].

Технология ультразвуковой обработки не требует применения высоких температур и давлений, использования водорода и катализаторов, что делает ее внедрение экономически выгодным для нефтеперерабатывающих заводов.

Целью настоящей работы является выявление взаимосвязи между мощностью ультразвуковых колебаний, скоростью прохождения мазута через проточную установку, дисперсностью мазута и степенью удаления из него сероводорода.

Методы и объект исследования

В качестве объекта исследования был взят прямогонный мазут, отобранный из ректификационной колонны с комбинированной установки первичной перегонки стабильного газоконденсата Астраханского газоперерабатывающего завода, с содержанием сероводорода 85 мг/кг.

Ультразвуковую обработку мазута осуществляли с помощью лабораторного ультразвукового комплекса ЛУК-0,125/50-О (ООО «Центр ультразвуковых технологий», г. Бийск), источником ультразвукового воздействия которого является пьезоэлектрическая ультразвуковая колебательная система.

Содержание сероводорода в мазуте определяли по ГОСТ Р 53716-2009, средний размер частиц дисперсной фазы – фотоэлектроколориметрическим методом [10].

Методика проведения исследований заключалась в следующем: пробу мазута пропускали через ультразвуковую установку ЛУК-0,125/50-О с частотой 50 кГц в интервале мощностей 30–100 Вт со скоростями 0,1–0,4 м/с. Далее проводили анализ на остаточное содержание сероводорода в мазуте. За показатель сравнения было выбрано не исходное содержание сероводорода

да в мазуте, а его содержание после прохождения через проточную установку без каких-либо других воздействий в «холостом опыте» (ни ультразвука, ни поглотителей). Установлено, что при большем времени прохождения через систему этот показатель несколько снижается.

Результаты исследований

На рис. 1 представлена зависимость дисперсности мазута от мощности ультразвуковой установки и скорости потока.

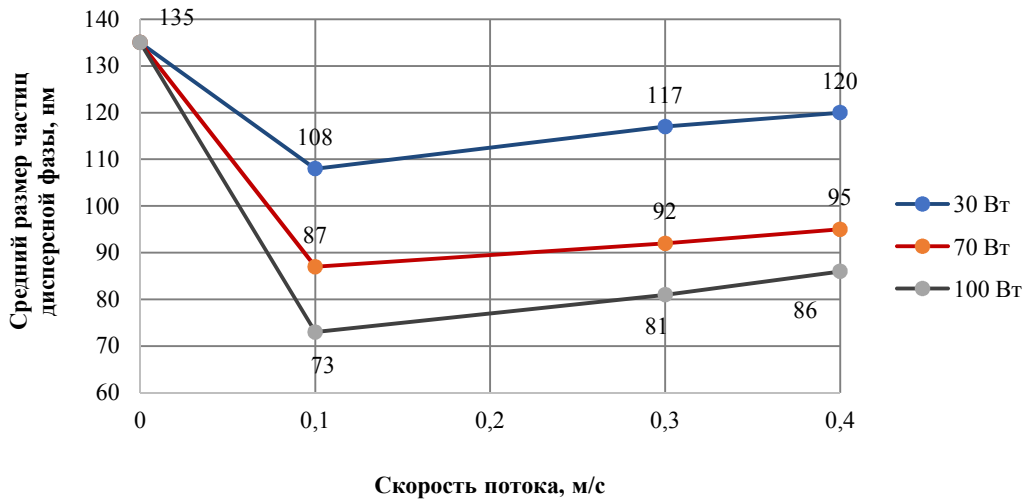


Рис. 1. Зависимость среднего размера частиц дисперсной фазы мазута от мощности ультразвуковой установки и скорости потока

С учетом зависимостей, проиллюстрированных на рис. 1, можно сделать вывод, что наименьшему диаметру дисперсных частиц при ультразвуковой обработке соответствует наибольшая степень очистки (рис. 2).

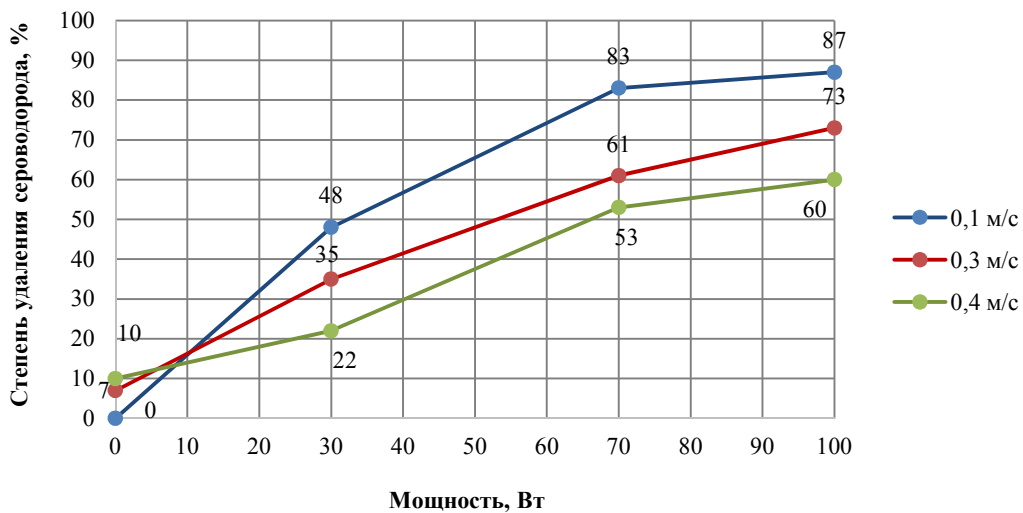


Рис. 2. Зависимость степени очистки мазута от скорости потока при разных значениях мощности ультразвука

Также были проведены испытания по воздействию ультразвука в диапазоне мощностей 30–100 Вт при средней скорости 0,3 м/с на показатели качества мазута, результаты представлены в таблице.

Изменение показателей качества прямогонного мазута после ультразвуковой обработки

Показатель	Метод определения	Значение мощности ультразвуковой обработки, Вт			
		0	30	70	100
Температура застывания, °С	ГОСТ 20287-91	27	27	28	27
Кинематическая вязкость, мм ² /с	ГОСТ 33-2016	14,80	14,80	14,78	13,87
Плотность, г/см ³	ГОСТ 3900-85	0,912	0,912	0,912	0,910

Во время осуществления ультразвукового воздействия в мазуте начинает возникать кавитация, что связано прежде всего с появлением кавитационных пузырьков, которые насыщают водную среду в непосредственной близости рабочего инструмента, изменяя тем самым свойства жидкой среды – ее волновое сопротивление [11]. Суть ультразвукового кавитационного эффекта заключается в повышенном гидростатическом давлении внутри образованного пузырька, что приводит к его схлопыванию. Этот процесс сопровождается ударными волновыми процессами с возникновением локальных зон повышенных температур и кумулятивного (остронаправленного) точечного ударного воздействия на близлежащие участки жидкости, окружающей зону схлопывания кавитационного пузырька [12], что ведет к выходу газовых пузырьков из жидкой фазы и, соответственно, к уменьшению содержания сероводорода в мазуте.

Выводы

1. Проведены исследования влияния мощности ультразвуковой обработки (30, 70 и 100 Вт) и скорости потока 0,1; 0,3; 0,4 м/с на средний диаметр частиц дисперсной фазы мазута.
2. Степень дисперсности нефтяной дисперсной системы мазута возрастает при наложении ультразвука на его поток при всех значениях скорости и мощности. С повышением мощности воздействия и уменьшением скорости потока эффект усиливается.
3. Наибольший эффект от обработки наблюдается при минимальной скорости потока 0,1 м/с и мощности ультразвуковой обработки 100 Вт, в этом случае средний диаметр частиц уменьшается на 46 %.
4. Подтверждена взаимосвязь показателей среднего размера частиц дисперсной фазы и степени удаления сероводорода из мазута: чем выше дисперсность мазута, тем больше степень удаления сероводорода.
5. Ультразвуковое воздействие позволяет получать топочный мазут, который соответствует действующему Техническому регламенту таможенного союза ТР ТС 013/2011 «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Abdullah W. N. W., Bakar W. A. W. A., Ali R., Mokhtar W. N. A. W., Omar M. F.* Catalytic oxidative desulfurization technology of supported ceria based catalyst: physicochemical and mechanistic studies // *Journal Cleaner Production*. 2017. N. 162. P. 1455–1464.
2. *Khodaei B., Sobati M. A., Shahhosseini S.* Optimization of ultrasound-assisted oxidative desulfurization of high sulfur kerosene using response surface methodology (RSM) // *Clean Technologies Environmental Policy*. 2016. N. 18. P. 2677–2689.
3. *Khodaei B., Rahimi M., Sobati M. A., Shahhosseini S., Jalali M. R.* Effect of operating pressure on the performance of ultrasound-assisted oxidative desulfurization (UAOD) using a horn type sonicator: Experimental investigation and CFD simulation // *Chemical Engineering Processing. Process Intensification*. 2018. N. 132. P. 75–88.
4. *Пивоварова Н. А., Берберова Н. Т., Шинкарь Е. В., Акишина Е. С.* Перспективные технологии удаления и утилизации сероводорода из мазута // *Изв. высш. учеб. заведений. Сер.: Химия и химическая технология*. 2020. Т. 63. № 8. С. 39–53.
5. *Sitiikova F. V., Sadretidinov I. F., Alyabiev A. S., Kovin A. S., Kladov V. S.* Hydrogen sulfide absorbers of series Additop – the effective decision of decrease in the hydrogen sulfide content in fuels // *Oil and Gas Business*. 2012. N. 2. P. 490–500.
6. *Сафиева Р. З.* Физикохимия нефти. М.: Химия, 1998. 448 с.
7. *Кузеев И. Р., Хафизов Ф. Ш., Самигуллин Г. Х. и др.* Акустическая интенсификация процесса каталитического крекинга: тр. АО «Ново-Уфимский нефтеперерабатывающий завод». Вып. 2. Исследования, интенсификация и оптимизация химикотехнологических систем переработки нефти. М.: ЦНИИТ-Энефтехим, 1996. С. 63–70.
8. *Pivovarova N. A., Vlasova G. V., Akishina E. S., Ryzhova M. V.* Relationship between the Degree of Dispersion of Fuel Oil and the Degree of Removal of Hydrogen Sulfide from It // *Petroleum Chemistry*. 2020. N. 60. P. 716–721.

9. Хмелев В. Н., Цыганок С. Н., Шакура В. А. Ультразвуковое воздействие через промежуточные среды // Южно-Сибир. науч. вестн. 2020. № 1. С. 63–68.
10. Зими́на С. Г., Пивоварова Н. А. Усовершенствование метода определения дисперсности углеводородного сырья // Науч. тр. АстраханьНИПИгаз. 2006. № 8. С. 119.
11. Хмелев В. Н., Барсуков Р. В., Хмелев М. В., Цыганок С. Н. Повышение эффективности ультразвукового воздействия на жидкие среды // Ползунов. вестн. 2007. № 3. С. 172–179.
12. Ююкин Д. Ю., Григорьева С. В. О гидродинамической кавитации, способе возникновения и использования в нефтетранспорте и нефтепереработке // Гидравлические машины и системы транспортировки нефти и газа. 2019. № 3. С. 129–132.

Статья поступила в редакцию 21.10.2020

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Пивоварова Надежда Анатольевна – Россия, 414056, Астрахань; Астраханский государственный технический университет; д-р техн. наук, профессор; зав. кафедрой химической технологии переработки нефти и газа; nadpivov@live.ru.

Акишина Екатерина Сергеевна – Россия, 414056, Астрахань; Астраханский государственный технический университет; ассистент кафедры химической технологии переработки нефти и газа; piterskovakat@mail.ru.

Рыжова Марина Вячеславовна – Россия, 414056, Астрахань; Астраханский государственный технический университет; лаборант кафедры химической технологии переработки нефти и газа; thebigbangtwo@gmail.com.

Власова Галина Владимировна – Россия, 414056, Астрахань; Астраханский государственный технический университет; канд. техн. наук, доцент; доцент кафедры химической технологии переработки нефти и газа; galnec2003@mail.ru.



ULTRASONIC INTENSIFICATION OF HYDROGEN SULPHIDE REMOVAL FROM FUEL OIL

N. A. Pivovarova, E. S. Akishina, M. V. Ryzhova, G. V. Vlasova

*Astrakhan State Technical University,
Astrakhan, Russian Federation*

Abstract. The article considers the problem of environmental pollution caused by the presence of hydrogen sulfide in fuel oil. Hydrogen sulfide has a negative impact on the human health: a slight degree of poisoning develops within 3-4 hours already at a 100 mg/m³ concentration of hydrogen sulfide in the air. The regulatory documents limit the hydrogen sulfide content in fuel oil. The search for new available methods of cleaning fuel oil from hydrogen sulfide is relevant today. There has been considered one of the alternative methods of hydrogen sulfide removal from fuel oil, namely, ultrasonic treatment. The method allows changing the dispersed composition of fuel oil and intensifying the extraction of the gas phase of hydrogen sulfide. The advantages of ultrasonic treatment include the absence of injected reagents and environmental cleanliness, small size, low energy costs and the possibility of using ultrasound unit at existing refineries due to its compactness. The influence of the ultrasonic unit capacity and flow rate on hydrogen sulfide removal from fuel oil and change of its dispersion composition has been studied. There have been presented the optimal conditions for ultrasonic treatment and described the mechanism of hydrogen sulfide removal by using ultrasonic treatment.

Key words: ultrasonic treatment, oil dispersed system, fuel oil, hydrogen sulfide, hydrogen sulphide removal methods.

For citation: Pivovarova N. A., Akishina E. S., Ryzhova M. V., Vlasova G. V. Ultrasonic intensification of hydrogen sulphide removal from fuel oil. *Vestnik of Astrakhan State Technical University*. 2020;2 (70):27-32. (In Russ.) DOI: 10.24143/1812-9498-2020-2-27-32.

REFERENCES

1. Abdullah W. N. W., Bakar W. A. W. A., Ali R., Mokhtar W. N. A. W., Omar M. F. Catalytic oxidative desulfurization technology of supported ceria based catalyst: physicochemical and mechanistic studies. *Journal Cleaner Production*, 2017, no. 162, pp. 1455-1464.
2. Khodaei B., Sobati M. A., Shahhosseini S. Optimization of ultrasound-assisted oxidative desulfurization of high sulfur kerosene using response surface methodology (RSM). *Clean Technologies Environmental Policy*, 2016, no. 18, pp. 2677-2689.
3. Khodaei B., Rahimi M., Sobati M. A., Shahhosseini S., Jalali M. R. Effect of operating pressure on the performance of ultrasound-assisted oxidative desulfurization (UAOD) using a horn type sonicator: Experimental investigation and CFD simulation. *Chemical Engineering Processing. Process Intensification*, 2018, no. 132, pp. 75-88.
4. Pivovarova N. A., Berberova N. T., Shinkar' E. V., Akishina E. S. Perspektivnye tekhnologii udaleniia i utilizatsii serovodoroda iz mazuta [Advanced technologies for removal and utilization of hydrogen sulfide from fuel oil]. *Izvestiia vysshikh uchebnykh zavedenii. Seriya: Khimiia i khimicheskaiia tekhnologiia*, 2020, vol. 63, no. 8, pp. 39-53.
5. Sitiikova F. V., Sadretidinov I. F., Alyabiev A. S., Kovin A. S., Kladov V. S. Hydrogen sulfide absorbers of series Additop – the effective decision of decrease in the hydrogen sulfide content in fuels. *Oil and Gas Business*, 2012, no. 2, pp. 490-500.
6. Safieva R. Z. *Fizikokhimiia nefi* [Physical chemistry of oil]. Moscow, Khimiia Publ., 1998. 448 p.
7. Kuzeev I. R., Khafizov F. Sh., Samigullin G. Kh. i dr. Akusticheskaiia intensivatsiia protsessa kataliticheskogo krekinga [Acoustic intensification of catalytic cracking process]. *Trudy AO «Novo-Ufimskii neftepererabatyvaiushchii zavod»*. Iss. 2. Issledovanie, intensivatsiia i optimizatsiia khimikotekhnologicheskikh sistem pererabotki nefi. Moscow, TsNIITeneftkhim, 1996. Pp. 63-70.
8. Pivovarova N. A., Vlasova G. V., Akishina E. S., Ryzhova M. V. Relationship between the Degree of Dispersion of Fuel Oil and the Degree of Removal of Hydrogen Sulfide from It. *Petroleum Chemistry*, 2020, no. 60, pp. 716-721.
9. Khmelev V. N., Tsyganok S. N., Shakura V. A. Ul'trazvukovoe vozdeistvie cherez promezhutochnye sredy [Ultrasonic exposure through intervening media]. *Iuzhno-Sibirskii nauchnyi vestnik*, 2020, no. 1, pp. 63-68.
10. Zimina S. G., Pivovarova N. A. Usovershenstvovanie metoda opredeleniia dispersnosti uglevodorodnogo syr'ia [Improvement of method for determining dispersion of hydrocarbon raw materials]. *Nauchnye trudy Astrakhan'NIPigaz*, 2006, no. 8, p. 119.
11. Khmelev V. N., Barsukov R. V., Khmelev M. V., Tsyganok S. N. Povyshenie effektivnosti ul'trazvukovogo vozdeistviia na zhidkie sredy [Improving efficiency of ultrasonic action on liquid media]. *Polzunovskii vestnik*, 2007, no. 3, pp. 172-179.
12. Iuiukin D. Iu., Grigor'eva S. V. O gidrodinamicheskoi kavitatsii, sposobe vozniknoveniia i ispol'zovaniia v nefetransporte i neftepererabotke [On hydrodynamic cavitation, method of occurrence and use in oil transportation and oil refining]. *Gidravlicheskie mashiny i sistemy transportirovki nefi i gaza*, 2019, no. 3, pp. 129-132.

The article submitted to the editors 21.10.2020

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Pivovarova Nadezhda Anatolievna – Russia, 414056, Astrakhan; Astrakhan State Technical University; Doctor of Technical Sciences, Professor; Head of the Department of Chemical Technology of Oil and Gas; nadpivov@live.ru.

Akishina Ekaterina Sergeevna – Russia, 414056, Astrakhan; Astrakhan State Technical University; Assistant of the Department of Chemical Technology of Oil and Gas; piterskovakat@mail.ru.

Ryzhova Marina Vyacheslavovna – Russia, 414056, Astrakhan; Astrakhan State Technical University; Laboratory Assistant of the Department of Chemical Technology of Oil and Gas; thebigbangtwo@gmail.com.

Vlasova Galina Vladimirovna – Russia, 414056, Astrakhan; Astrakhan State Technical University; Candidate of Technical Sciences, Assistant Professor; Assistant Professor of the Department of Chemical Technology of Oil and Gas; ranec2003@mail.ru.

