

Maciej Paczuski, Marzena Konopska, Alicja Fabisiak
Politechnika Warszawska, Instytut Chemii, Płock

Niektóre wskaźniki pracy węzła odsalania ropy naftowej

Wstęp

Zazwyczaj ropa naftowa dostarczana do rafinerii zawiera niewielką ilość wody oraz zanieczyszczeń mechanicznych i chemicznych (związki siarki, chlorki metali). Przyjmuje się, że dopuszczalny poziom zawodnienia surowca wynosi 0,5% *m/m*, a zawartość soli mineralnych (w przeliczeniu na chlorki) – 50 ppm *m/m*. Surowa ropa naftowa wymaga przygotowania do destylacji, które polega na możliwie głębokim usunięciu soli. W ten sposób zmniejsza się korozyjność ropy i ulega poprawie czystość produktów destylacji surowca: destylatów oraz pozostałości próżniowej.

Usuwanie soli mineralnych realizowane jest w węźle odsalania ropy naftowej (EH) – części instalacji destylacji rurowo-wieżowej (DR-W). Operacja oczyszczania realizowana jest na drodze ekstrakcji soli mineralnych do

fazy wodnej. Efektywność odsalania zależy zarówno od charakteru i poziomu zanieczyszczenia ropy naftowej, jak i od parametrów operacji: jakości oraz ilości wody technologicznej, temperatury i ciśnienia w aparatach, wielkości i konstrukcji elektrodehydratorów, a także stosowanych dodatków.

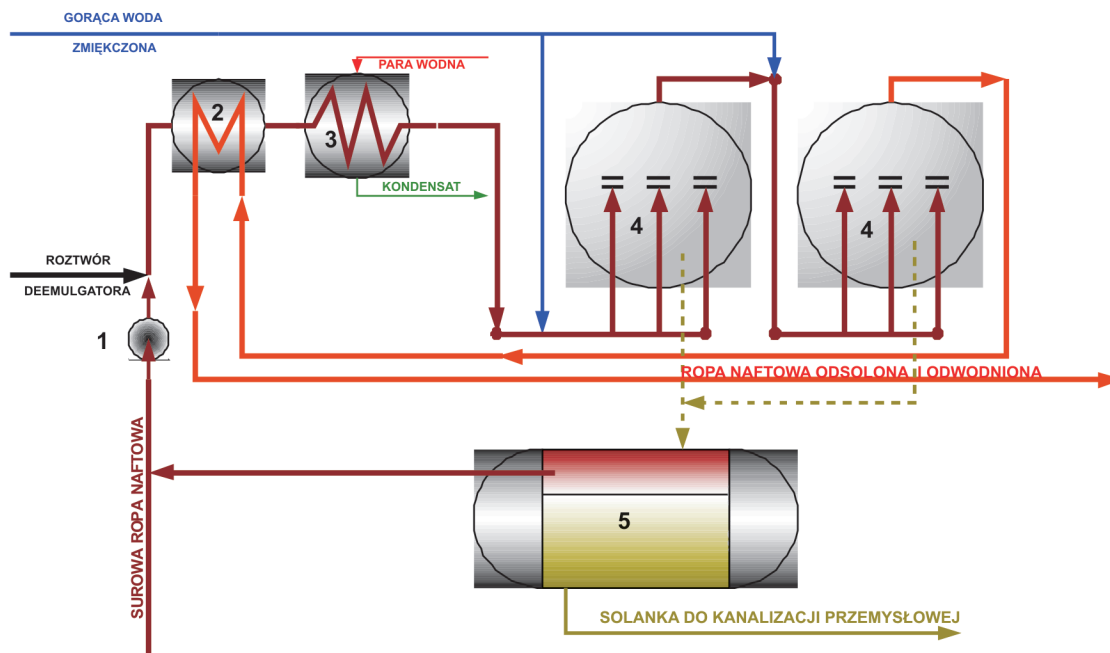
Strumień odpadowy węzła odsalania stanowi wodny roztwór soli – solanka. Jest ona jednym ze znaczących strumieni ściekowych rafinerii i musi spełniać określone wymogi – normatyw ściekowy. Efektywne odsalanie ropy naftowej wymaga bieżącej kontroli parametrów operacji oraz jakości strumieni technologicznych w obrębie węzła EH. Dobrze zaprojektowana i realizowana operacja odsalania oznacza, że z ropy usuwane jest maksimum soli nieorganicznych, a solanka nie zawiera produktów naftowych.

Krótką charakterystyka procesu odsalania

Ekstrakcja rozpuszczonych i zawieszonych w ropie naftowej związków mineralnych, rozpuszczalnych w wodzie, wymaga maksymalnego rozwinięcia powierzchni kontaktu fazy organicznej i wodnej. Kropelki wody utworzonej emulsji ulegają następnie koalescencji z wytworzeniem fazy solanki; przyspieszenie wydzielania wody realizowane jest poprzez podwyższenie temperatury i dodatek deemulgatorów, a przede wszystkim przez zastosowanie pola elektrycznego. Odwadnianie i odsalanie ropy naftowej w instalacjach DR-W przeprowadzane jest z wykorzystaniem elektrodehydratorów; najczęściej prowadzi się je dwustopniowo, rzadziej trójstopniowo. Przykładowy schemat ideowy węzła odsalania przedstawiono na rysunku 1.

Efektywność procesu odsalania ocenić można poprzez porównanie zawartości soli (chlorków) w ropie naftowej przed i po operacji (rysunek 2). Przed odsalaniem zawartość chlorków w ropie wahała się od 10 do 50 mg soli/dm³, natomiast po odsoleniu spadła do poziomu poniżej 5 mg soli/dm³.

Redukcja zawartości soli mineralnych w ropie naftowej jest zasadniczym kryterium oceny efektywności pracy węzła odsalania. Pozostające w ropie sole mineralne – głównie chlorki wapnia, magnezu, sodu i potasu – są przyczyną korozji instalacji DR-W, szczególnie w miejscach kondensacji wody. Sole te ulegają dysocjacji termicznej, a niektóre również hydrolizie z wytworzeniem chlorowodoru (kwasu solnego) – wspólnie z siarkowodorem tworzy on niezwykle

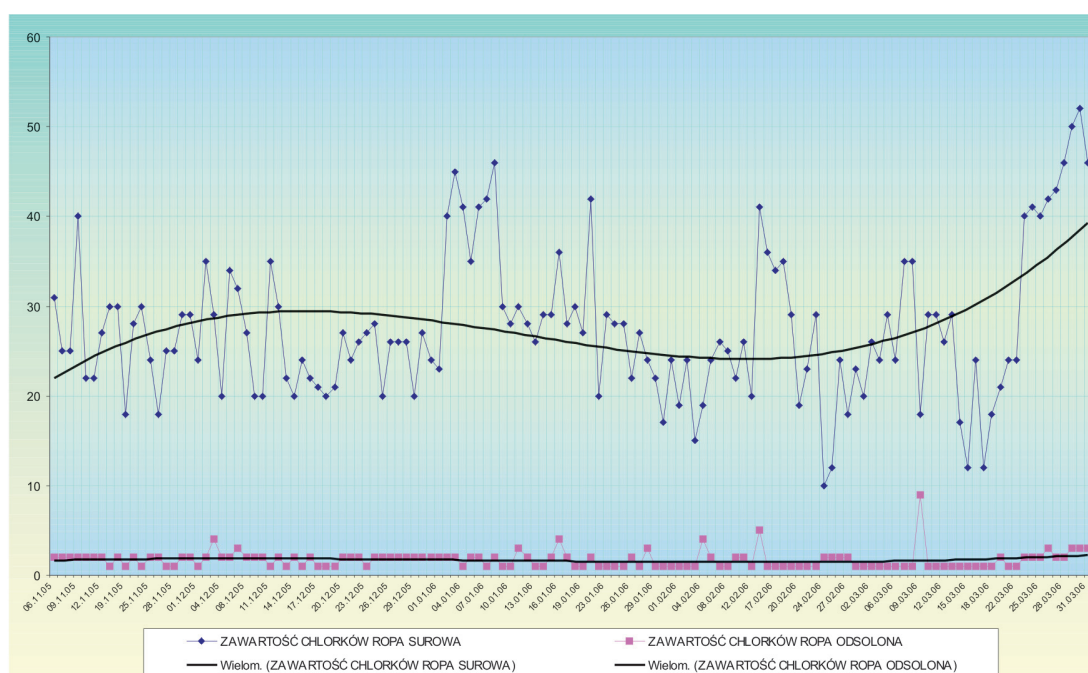


Rys. 1. Uproszczony schemat instalacji do elektrycznego odwadniania i odsalania ropy naftowej

1 – pompa, 2 – wymiennik ciepła, 3 – podgrzewacz parowy, 4 – elektrodehydratory, 5 – rozdzielacz

silne zagrożenie korozyjne w stosunku do żelaza i jego stopów. Szybkość procesów korozyjnych rośnie wraz ze stężeniem soli pozostających w ropie naftowej, kierowanej do instalacji destylacji. Neutralizacja substancji kwaśnych oraz inhibitowanie korozji jest kosztowne i nie pozostaje bez wpływu na jakość destylatów. Tak więc efektywność i stabilność pracy węzła odsalania ma istotny wpływ na ekonomikę pracy instalacji DR-W.

Poziom zawartości soli w ropie naftowej rzutuje również na stopień zanieczyszczenia destylatów, które w nowoczesnej rafinerii w większości kierowane są do uszlachetniania w katalitycznych procesach wodorowych. Wiele pierwiastków zawartych w ropie naftowej i przenoszonych do destylatów nieodwracalnie dezaktywuje katalizatory (miedź, ołów, arsen) lub powoduje odkładanie osadów, zwiększających opory przepływu przez złożę.



Rys. 2. Porównanie zawartości soli (chlorków) w ropie naftowej: surowej i odsolonej

W rafinerii, która do pogłębienia przerobu pozostałości próżniowych stosuje procesy hydrokrakingu, nie bez znaczenia jest jakość gudronu, gdzie znajduje się większość nielotnych połączeń metali zawartych w destylowanej ropie naftowej. Wysoka zawartość substancji mineralnych (pozostałość po spopieleniu) nie sprzyja również jakości asfaltów naftowych.

Przedstawione argumenty potwierdzają, że zarówno z punktu widzenia ekonomiki rafinerii, jak i jakości uzyskiwanych produktów, odsalanie ropy naftowej ma niebagatelne znaczenie. Jeśli uwzględnić dodatkowo efekty ekologiczne odsalania ropy (ścieki rafineryjne) to zrozumiała staje się konieczność monitorowania pracy elektrodehydratorów i sterowania parametrami pracy urządzeń.

Jednym ze sposobów kontroli pracy węzła odsalania jest analiza składu i właściwości solanki. Woda do ekstrakcji soli mineralnych w EH jest w odpowiedni sposób przygotowywana i stosowana w ilości do 10% w stosunku

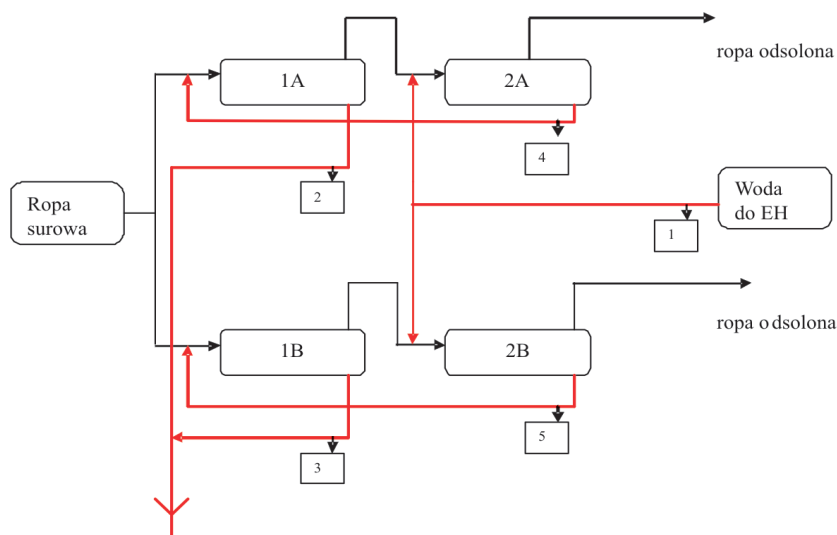
do ropy; w praktyce dąży się do minimalizacji natężenia tego strumienia i w przypadku ropy siarkowej, parafinowej wystarcza jej 2–5% *m/m*. Jakość strumienia solanki musi spełniać liczne wymogi normatywne, do których należą:

- zawartość produktów naftowych,
- zawartość fenolu,
- zawartość benzenu,
- zawartość siarczków,
- zawartość zawiesin,
- chemiczne zapotrzebowanie tlenu (ChZT).

Wszystkie wymienione oznaczenia wykonywane są w laboratoriach z okresowo pobieranych prób solanki, co oznacza, że nie mogą być zastosowane do monitorowania w sposób ciągły pracy węzła odsalania ropy naftowej. W artykule podjęto próbę przeanalizowania przydatności innych właściwości solanki – takich jak: gęstość, przewodnictwo elektryczne i pH – do charakteryzowania przebiegu odsalania w warunkach przemysłowych.

Metodyka pomiarów i materiał badawczy

Materiałem badawczym w niniejszej pracy były próbki wody technologicznej oraz próbki solanki, pobierane z dwóch węzłów odsalania ropy naftowej. Dwustopniowy układ odsalania wraz z miejscami poboru próbek do badań pokazano na rysunku 3.



Rys. 3. Uproszczony schemat węzła dwustopniowego odsalania ropy naftowej

Węzeł składa się z czterech zbiorników, ułożonych w dwóch równoległych ciągach. Surowa ropa wprowadzana jest do zbiorników 1A i 1B – stanowiących I stopień odsalania, a następnie kierowana do zbiorników 2A i 2B – II stopnia odsalania, natomiast woda do EH kierowana jest

ze zbiornika do II stopnia odsalania, skąd odbierana jest z dolnej części elektrodehydratora i kierowana do I stopnia odsalania. Solanka z I stopnia odsalania kierowana jest do kanalizacji.

Przed każdym zbiornikiem ropa i woda są ze sobą mieszane; w zbiorniku następuje rozdział na ropę odsoloną – odbieraną górną zbiornika oraz solankę – odprowadzaną dołem zbiornika. Do analiz pobierano próbki wody do EH, w punkcie oznaczonym jako „1”, oraz próbki z I stopnia odsalania w punkcie „2” i „3”, a także z II stopnia – „4” i „5”.

Innym rozwiązaniem jest trójstopniowy układ odsalania, przedstawiony na rysunku 4.

Węzeł trójstopniowego odsalania składa się z trzech zbiorników, pracujących w układzie szeregowym. Podobnie jak w układzie dwustopniowym, odsalanie odbywa się w przeciwnym kierunku, to znaczy, że ropa surowa kierowana jest do zbiornika 1, a następnie 2 i na końcu do zbiornika 3, skąd wychodzi jako ropa odsolona. Natomiast woda do EH mieszana jest z ropą wychodzącą ze zbiornika 2 i kierowana wraz z nią do zbiornika 3. Solanka odbierana z dołu tego zbiornika mieszana jest z ropą wychodzącą ze zbiornika 1 i kierowana do zbiornika 2, zaś solanka odebrana z tego

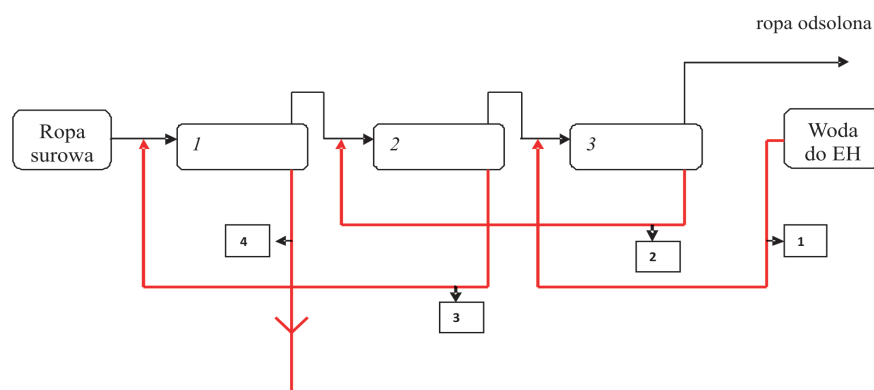
zbiornika mieszana jest z surową ropą i kierowana do zbiornika 1. Solanka odebrana ze zbiornika 1 odprowadzana jest do kanalizacji. Analizie poddawano próbki wody do EH pobrane w punkcie „1” oraz solanki odprowadzane z każdego zbiornika: ze zbiornika 3 w punkcie „2”; ze zbiornika 2 w punkcie „3” oraz ze zbiornika 1 w punkcie „4”.

Woda technologiczna, jaką używa się do odsalania ropy naftowej, pochodzi głównie z kondensacji pary wodnej w obrębie instalacji DR-W.

Musi ona spełniać szereg wymagań; jednym z nich jest brak soli mineralnych – stąd żargonowa nazwa „woda zmiękczona”. Strumień ten, kontaktowany w przeciwprądzie z ropą naftową, rozpuszcza stopniowo sole mineralne i zmienia właściwości ropy – przede wszystkim gęstość, przewodnictwo elektryczne oraz pH.

Oznaczenie gęstości (według PN-EN ISO 3675) wykonywano jak w przypadku ropy naftowej, tj. za pomocą areometru, w temperaturze 15°C i przy ciśnieniu 101,325 kPa. Próbka do badania powinna być reprezentatywna i dlatego konieczne może być jej mieszanie. Należy przy tym zachować ostrożność, by nie utracić niskowrzących składników, które mogą być w niej zawarte.

Oznaczenie przewodności elektrycznej właściwej (według PN-EN 27888) może być miarą stężenia substancji rozpuszczonych ulegających dysocjacji w wodzie, bowiem



Rys. 4. Uproszczony schemat węzła trójstopniowego odsalania ropy naftowej

jej wielkość wynika z prądu przewodzonego przez jony obecne w roztworze i zależy od:

- stężenia jonów,
- natury jonów,
- temperatury roztworu,
- lepkości roztworu.

Czysta woda, w wyniku autodysocjacji, w temperaturze 25°C wykazuje przewodność elektryczną właściwą równą 5,483 $\mu\text{S}/\text{m}$ (0,005 mS/m).

Oznaczenie pH, kwasowości i zasadowości (według PN-90/C-04540/01) stosuje się do oznaczenia pH wody i ścieków w zakresie 1÷14. Oznaczenie polega na pomiarze siły elektromotorycznej ogniwa w układzie: elektroda odniesienia (elektroda kalomelowa) – badany roztwór – elektroda pomiarowa (elektroda szklana), w stałej temperaturze.

Wyniki pomiarów

Celem interpretacji wyników pomiarów przewodnictwa właściwego próbek wody i solanki wykonano pomiary kalibracyjne, stosując roztwory soli zanieczyszczających ropę naftową. Przeprowadzono szereg pomiarów roztworów pojedynczych soli, mieszanin soli zawierających jony metali jednowartościowych (Na, K) i dwuwartościowych (Ca, Mg) oraz mieszaniny wszystkich wybranych chlorków. Zbioreczny wykres przewodnictwa roztworów każdej z badanych soli przedstawiono na rysunku 5.

Nieco inaczej wygląda zależność przewodnictwa poszczególnych soli od stężenia wyrażonego w % m/m – bardziej przydatnego do praktycznych obliczeń w przemyśle.

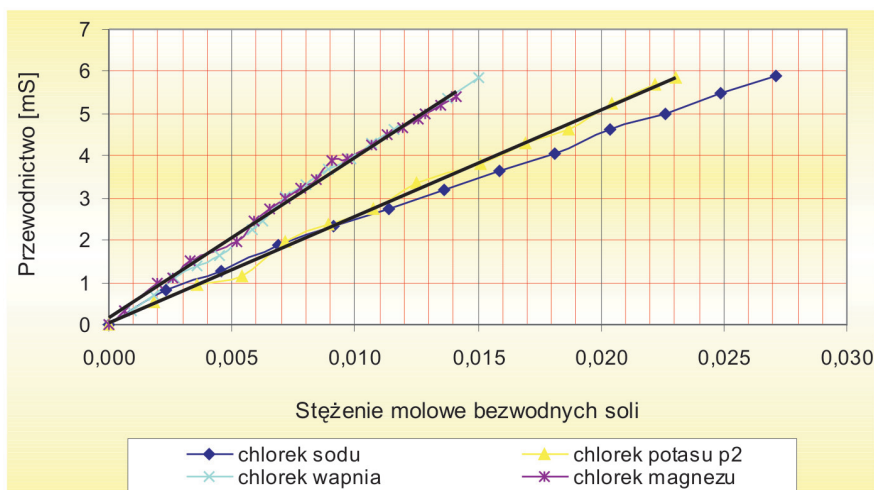
Pomiary przewodnictwa wody i solanek z instalacji dwustopniowego odsalania ropy naftowej wykonane zostały w stałej temperaturze przy użyciu konduktometru, w czterech seriach.

Na podstawie poniższych danych można stwierdzić,

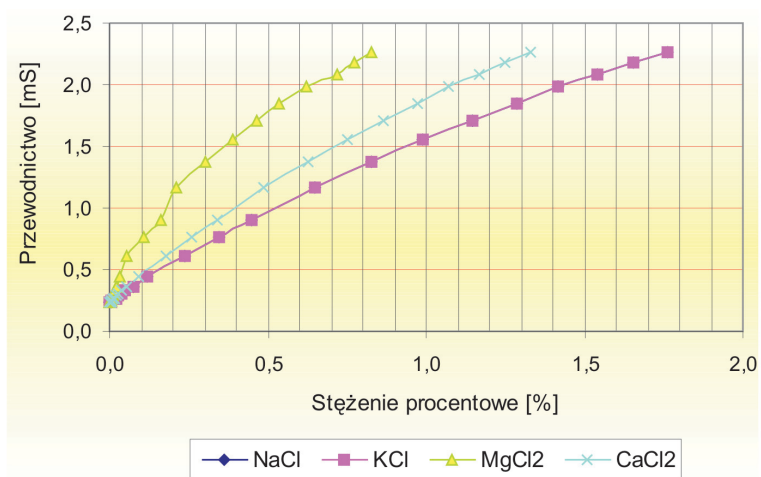
że wartość przewodnictwa wody kierowanej do węzła EH jest najniższa z badanych próbek. Przewodnictwo próbek solanki zwiększa się w miarę przechodzenia na kolejny stopień odsalania, dlatego też solanki 1A i 1B wykazują największe wartości tego parametru. Podkreślić można niewielkie zróżnicowanie przewodnictwa wody technologicznej, a jednocześnie wyraźnie większe przewodnictwo końcowej solanki z czwartej serii pomiarów.

Charakterystykę przewodnictwa pięciu serii próbek trójstopniowego odsalania ropy naftowej przedstawiono w formie wykresu na rysunku 8.

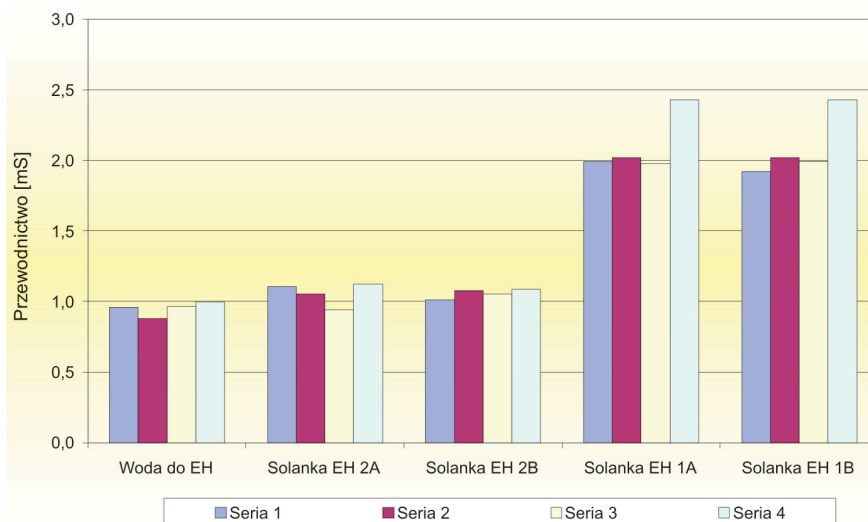
Przewodnictwo solanki rośnie z każdym stopniem odsalania – najsilniej w I stopniu (ropa surowa). Porównując końcową solankę z obu węzłów odsalania ropy naftowej dwóch różnych instalacji DR-W, widać, że większe nasycenie (a tym samym przewodnictwo) wykazuje strumień z instalacji trójstopniowej.



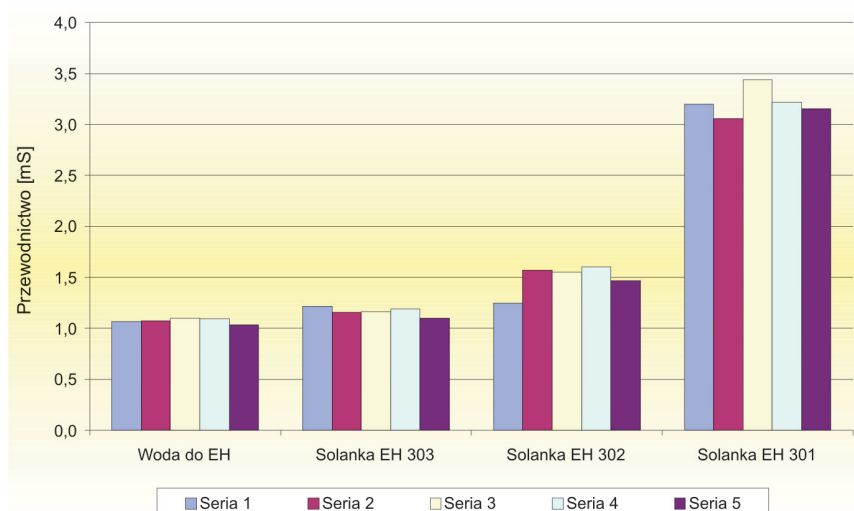
Rys. 5. Przewodnictwo właściwe roztworów soli (stężenie molowe) zawartych w ropie naftowej



Rys. 6. Przewodnictwo właściwe roztworów soli (stężenie procentowe) zawartych w ropie naftowej



Rys. 7. Wartości przewodnictwa cztery serie próbek wody technologicznej i solanki z instalacji dwustopniowego odsalania ropy naftowej



Rys. 8. Wartości przewodnictwa pięciu serii próbek wody technologicznej i solanki z instalacji trójstopniowego odsalania ropy naftowej

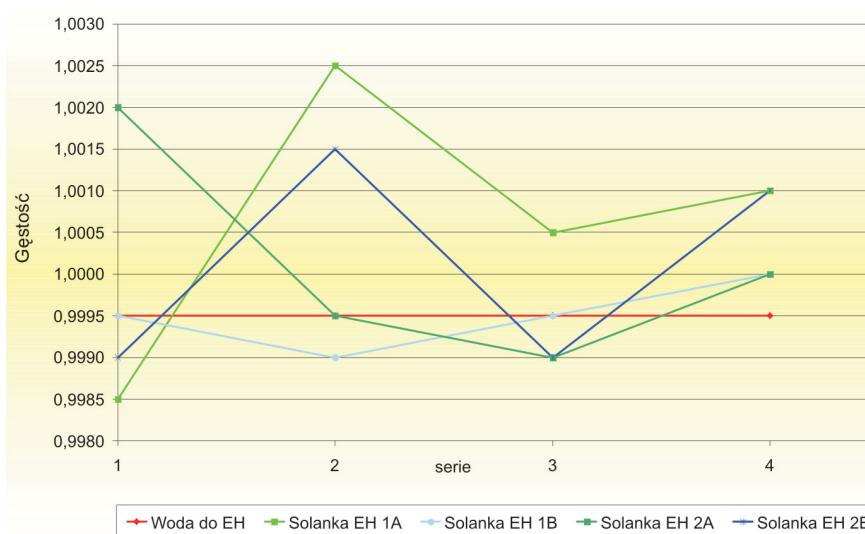
Sprawdzono stabilność przewodnictwa solanki w trakcie przechowywania próbek. Zamieszczone w tablicy 1 wyniki (na przykładzie dwustopniowego odsalania) wskazują na minimalne zmiany przewodnictwa właściwego w czasie.

Inną cechą jakości solanki, badaną w niniejszej pracy, jest jej gęstość. Oczekiwano, że wywołany nasycaniem wody technologicznej wzrost stężenia soli w roztworze znajdzie odbicie we wzroście gęstości. Uzyskane wyniki (rysunek 9) nie wykazują żadnych logicznych zmian; woda technologiczna wykazuje czasami wyższą gęstość niż powstała z niej solanka. Dodatkowo stwierdzono duże zmiany gęstości próbek w czasie ich przechowywania.

Tablica 1. Stabilność przewodnictwa próbek wody i solanki

Przewodnictwo	Temperatura 20°C				
	Próby z DRW II	pobór	po 2 dniach	po 4 dniach	po 6 dniach
Woda do EH		0,457	0,449	0,444	0,445
Solanka 2A		2,020	1,969	1,977	1,975
Solanka 1A		2,010	1,970	2,000	1,995
Solanka 1B		2,030	2,030	2,000	2,000

Prawdopodobną przyczyną nieregularnych zmian gęstości jest różne nasycenie fazy wodnej składnikami ropy naftowej, które ulega zmianom w czasie; w próbkach



Rys. 9. Gęstość próbek z dwustopniowego odsalania ropy naftowej

obserwuje się powstawanie i wydzielanie kropelek oleistych, pian i warstw ropy naftowej (fotografia 1).



Fot. 1. Próbkę solanki: w chwili pobrania i po 6 dniach przechowywania

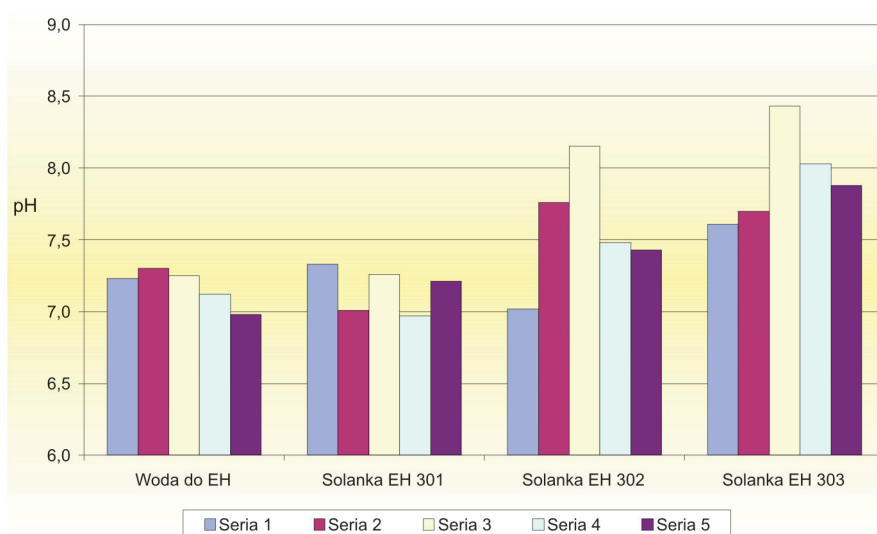
Ostatnim parametrem solanki, sprawdzanym jako potencjalny wskaźnik jakości pracy węzła odsalania, była kwasowość (zasadowość) próbek. Wyniki zamieszczonych

na wykresie (rysunek 10) pomiarów pH próbek wody i solanki wskazują na brak relacji między wchodzącą wodą technologiczną i powstającymi w trakcie odsalania produktami.

Należy zauważyć, że większość pobranych próbek wykazuje odczyn słabo zasadowy – bardziej alkaliczny w końcowych stadiach operacji. Wynikać to może z obecności w surowej ropie substancji zasadowych, rozpuszczalnych lub dyspergowanych w fazie wodnej.

Obserwacja ta niesie negatywne konsekwencje dla operacji odsalania, jako że alkaliczny odczyn wody i solanki sprzyja emulgowaniu wody w ropie, a w odsalaniu istotną rolę odgrywa kinetyka deemulgowania fazy wodnej.

W trakcie przechowywania odczyn wszystkich próbek ulega zmianie; jednych w kierunku bardziej alkalicznych, a innych – kwaśnych. Wynika to prawdopodobnie z reakcji chemicznych zachodzących w próbkach, w tym m.in. strącania nierozpuszczalnych osadów siarczków metali ciężkich.



Rys. 10. Odczyn próbek wody i solanki z trójstopniowego odsalania ropy naftowej

Podsumowanie badań

Zestawienie wyników pomiarów, ich współzależność z postępem operacji, a także stabilność wyników w czasie wskazują, że gęstość i pH fazy wodnej nie mogą być brane pod uwagę jako dodatkowe wskaźniki odsalania ropy naftowej, natomiast takim parametrem solanki może zostać uznane jej przewodnictwo właściwe – nie wykazuje ono zmian wraz z różnym stopniem zawartości składników ropy naftowej; nie ulega również zmianie w czasie.

Roztwory elektrolitów przewodzą prąd elektryczny

na skutek ruchu jonów, a jego miarą jest przewodnictwo roztworu. Przewodnictwo właściwe roztworu zależy od liczby obecnych w nim jonów, dlatego często korzysta się z przewodnictwa molowego.

Przewodnictwo właściwe, jak i przewodnictwo molowe, zmienia się w różny sposób wraz ze stężeniem roztworu. Powodem takiej zależności jest fakt, że liczba jonów w roztworze nie musi być proporcjonalna do stężenia elektrolitu. Stężenie jonów w roztworze słabego kwasu zależy od

stężenia tego kwasu w sposób dość złożony, a podwojenie stężenia nie powoduje dwukrotnego zwiększenia liczby jonów. Jest to związane ze stopniem dysocjacji słabych elektrolitów, który również zależy od stężenia. Poza tym, ponieważ jony silnie wzajemnie oddziałują, przewodnictwo roztworu nie jest dokładnie proporcjonalne do liczby jonów w jednostce objętości roztworu.

Dla elektrolitów mocnych, ulegających praktycznie całkowitej dysocjacji, stężenie jonów w roztworze jest proporcjonalne do stężenia wprowadzonego elektrolitu.

Szybkość wędrówki określa szybkość transportu ładunku przez roztwór, zatem można oczekiwać, że wraz ze wzrostem lepkości roztworu oraz rozmiarów jonów, przewodnictwo roztworu powinno maleć. Dla dużych jonów przewidywania te znajdują potwierdzenie doświadczalne, lecz zależność taka nie jest spełniona dla jonów o niewielkich rozmiarach. Natomiast dla metali alkalicznych przewodnictwo jonowe rośnie od Li^+ do Cs^+ , pomimo że ich promień jonowy także wzrasta.

Wraz ze wzrostem ładunku jądra promienie jonów ulegają zmniejszeniu. Jest to wynikiem przyciągania powłok elektronowych bliżej jądra przez większy, dodatni ładunek.

Promienie jonów osiągają następujące wartości:

- Na^+ 95 pm,
- K^+ 133 pm,
- Mg^{2+} 65 pm,
- Ca^{2+} 99 pm,
- Cl^- 181 pm.

Należy jednak dodać, że jony o niewielkich rozmiarach wytwarzają silniejsze pole elektryczne niż jony większe, stąd ulegają one silniejszej solwatacji (hydratacji). Zatem jon o małym promieniu jonowym może posiadać większy

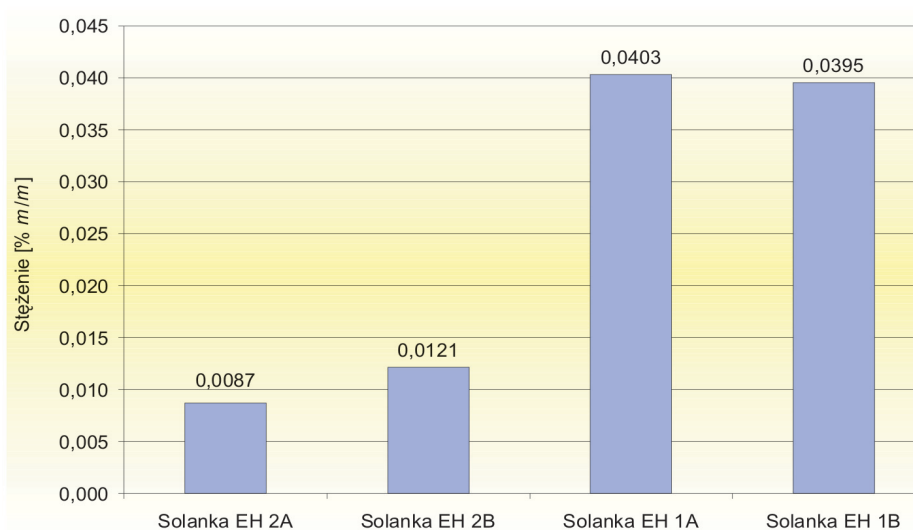
promień hydrodynamiczny, gdyż migrując przez roztwór ciągnie on ze sobą więcej cząsteczek rozpuszczalnika.

Celem sprawdzenia wartości pomiaru przewodnictwa przeprowadzono obliczenia stężenia solanki, przy założeniu składu chlorków zgodnego z ASTM:D3230-05a, tj.: 70% NaCl , 20% MgCl_2 oraz 10% CaCl_2 . Biorąc pod uwagę zmiany wartości przewodnictwa wody technologicznej (powodowane rozpuszczaniem soli na poszczególnych etapach odsalania), wyznaczono stężenia wzorcowej mieszaniny chlorków w solankach. Zależność przewodnictwa od stężenia mieszaniny wzorcowej zestawiono na podstawie pomiarów przewodnictwa pojedynczych soli. Na rysunkach 11 i 12 przedstawiono stężenia soli odpowiadające uśrednionym wartościom przewodnictwa solanki; odpowiednio z czterech i pięciu serii pobranych próbek.

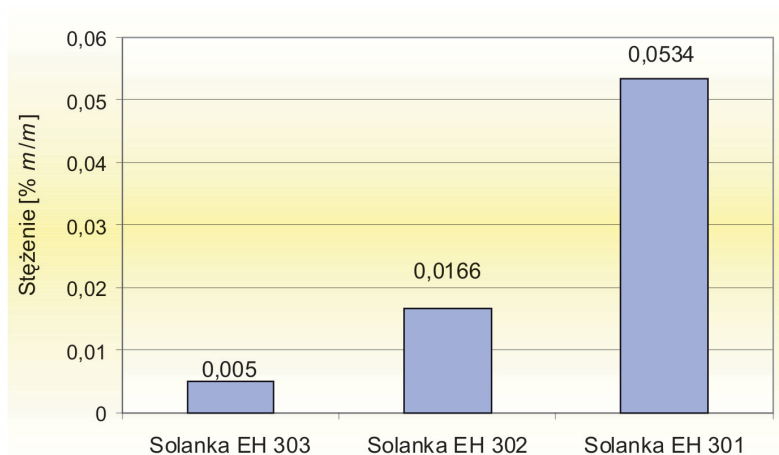
Końcowe przewodnictwo (a zatem i stężenie soli) w solance z ciągu A i B wykazuje zbliżone wartości. W II stopniu odsalania w ciągu A rozpuszcza się 22%, a w ciągu B 31% soli, czyli pozostałe 78% i 69% rozpuszcza solanka w I stopniu układu dwustopniowego.

W węźle trójstopniowego odsalania ropy naftowej w trzecim stopniu rozpuszcza się około 9% soli zawartych w końcowej solance; w drugim stopniu rozpuszcza się 22%, a w pierwszym – 69% soli.

Porównanie dwu- i trójstopniowego układu odsalania ropy naftowej wskazuje na nieco wyższą sprawność analizowanego rozwiązania trójstopniowego. Największa ilość soli mineralnych, około 70%, ulega ekstrakcji do fazy wodnej w I stopniu węzła odsalania. W III stopniu węzła odsalania następuje rozpuszczenie niewielkiej ilości soli – zbliżonej do różnicy stopnia zasolenia fazy wodnej z obu układów odsalania.



Rys. 11. Średnie wartości stężenia solanki w dwustopniowym węźle odsalania ropy naftowej



Rys. 12. Średnie wartości stężenia solanki w trójstopniowym węźle odsalania ropy naftowej

Przeprowadzone badania wskazują, że przewodnictwo elektryczne fazy wodnej węzła odsalania może być potraktowane jako wskaźnik efektywności pracy układu; zarówno do okresowych laboratoryjnych analiz solanki, jak i kontroli bieżącej, *on-line*, monitorującej pracę

węzła oraz poszczególnych stopni odsalania. Pomiary przewodnictwa solanki nie mogą zastąpić innych analiz, ale powinny stanowić cenne ich uzupełnienie, dające pełniejszy obraz przebiegu tego ważnego dla rafinerii procesu.

Artykuł nadesłano do Redakcji 8.06.2010 r. Przyjęto do druku 11.10.2010 r.

Recenzent: dr Michał Krasodomski



Dr hab. inż. Maciej PACZUSKI – prof. nzw. Politechniki Warszawskiej w Instytucie Chemii w Płocku. Jest autorem licznych patentów, wdrożeń oraz prac dla przemysłu. Publikował w Biuletynie Instytutu Technologii Nafty, w miesięczniku Nafta-Gaz – wydawanym przez Instytut Nafty i Gazu oraz Wydawnictwie Politechniki Lwowskiej.



Mgr inż. Marzena KONOPSKA – absolwentka Politechniki Warszawskiej, Wydział Budownictwa, Mechaniki i Petrochemii, kierunek Technologia Chemiczna oraz Kolegium Nauk Ekonomicznych i Społecznych, kierunek Ekonomia. Specjalista ds. systemu zbierania danych i ochrony środowiska w jednej z firm chemicznych wykonującej m.in. badania laboratoryjne paliw i produktów ropopochodnych.



Mgr inż. Alina FABISIAK – absolwentka Wydziału Budownictwa, Mechaniki i Petrochemii Politechniki Warszawskiej na kierunku Technologia Chemiczna. Obecnie Samodzielny Specjalista w Dziale Zarządzania Jakością w jednej z firm farmaceutycznych.