

KLAIPĖDOS UNIVERSITETAS  
JŪRŲ TECHNIKOS FAKULTETAS  
TECHNOLOGINIŲ PROCESŲ KATEDRA

TMNF-08 gr. studento  
PAULIAUS MAJAUSKIO

**ŽALIAVINĖS NAFTOS PARUOŠIMO TECHNOLOGINĖS LINIJOS  
MODERNIZAVIMAS**

NAFTOS TECHNOLOGINIŲ PROCESŲ MAGISTRANTO BAIGIAMASIS DARBAS

Vadovas: prof. habil. dr. Vytenis Zabukas

Klaipėda, 2010

## TURINYS

<b>ANOTACIJA</b> .....	3
<b>ĮVADAS</b> .....	4
<b>1. LITERATŪROS APŽVALGA</b> .....	5
1.1 Naftos priemaišos .....	5
1.2 Nudruskinimo ir nuvandeninimo procesų esmė .....	8
1.3. Naftos emulsijos ir jų susidarymo sąlygos.....	8
1.4. Emulsijos suardymas elektriniu lauku .....	11
1.5. Elektrodehidratoriai ir jų konstrukciniai ypatumai.....	14
1.6. Šilumos mainų įrenginiai naftos pramonėje.....	16
<b>2. TYRIMO METODAI</b> .....	20
2.1. Tyrimų objektas.....	20
2.2. Chloridų kiekio nustatymas naftos produktuose .....	21
2.3. Vandens kiekio nustatymas naftoje .....	24
2.4. Chloro druskų kiekio nustatymas nuotekose.....	26
<b>3. TYRIMO REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS</b> .....	28
3.1. Vandens ir druskų kiekio naftoje analizė .....	28
3.2. Technologinės linijos tobulinimas .....	31
3.2.1. Šiluminiai skaičiavimai .....	31
3.2.2. Konstrukciniai skaičiavimai .....	34
3.2.3. Hidrauliniai skaičiavimai .....	37
3.3. Druskingų nuotekų įtaka šilumokaičiui .....	39
3.4. Šiluminės įrangos eksploatacinio patikimumo didinimas.....	40
<b>4. IŠVADOS</b> .....	43
<b>LITERATŪROS SĄRAŠAS</b> .....	44
<b>SUMMARY</b> .....	47
<b>PRIEDAI</b> .....	48

## **ANOTACIJA**

Šiame darbe nagrinėjama žaliavinės naftos nudruskinimo ir nuvandeninimo linija. Išanalizuotas vandens ir druskų kiekis žaliavinėje naftoje prieš jai patenkant į elektrodehidratorius ir po jų. Atlikti skaičiavimai, kuriais remiantis galima parinkti tinkamą šilumokaitį naftos nudruskinimo ir nuvandeninimo linijos modernizavimui, parinktas inhibitorius, apsaugantis šilumokaičius ir vamzdynus nuo galimo korozinio poveikio.

## IVADAS

Nors naftos telkinių atrandama vis mažiau, o esami pradeda išsekti, naftos vartojimas nuolat didėja ir sunku įsivaizduoti šiuolaikinį pasaulį be naftos ir jos teikiamos naudos. Dėl sparčiai senkančių naftos atsargų pasaulyje intensyviai ieškoma žaliavų, kurios galėtų ją pakeisti, tuo pat metu tobulinami naftos perdirbimo metodai, stengiamasi racionaliau ir ekonomiškiau naudoti naftos žaliavą, gaminti iš jos pačius vertingiausius produktus. Nafta užima svarbią vietą pasaulio energijos balanse, iš jos pagaminama apie 36 % visos sunaudojamos energijos. Didžioji naftos dalis yra perdirbama į degalus ir kurą (Barkauskas 2007).

Iš telkinio iškeltoje naftoje visuomet būna ištirpusių dujų, emulguoto vandens ir suspenduotų mineralinių priemaišų - smėlio, molio ar kitų padermių. Vandens naftoje gali būti nuo dešimtųjų dalių iki 90 %, kietų dalelių naftoje būna iki 1,5 %. Su naftos srautu tekančios smėlio dalelės gali mechaniškai ardyti naftotiekio sieneles, gadinti siurblių detales. Nusėdusios ant vamzdžių sienelių naftos perdirbimo gamyklų šilumokaičiuose ir krosnyse jos gali pabloginti šilumos mainus ir pašildymo sąlygas. Naftoje esantis vanduo gali sukelti naftotiekio ir aparatūros koroziją. Todėl didžioji dalis dujų, vandens ir mechaninių priemaišų nuo naftos atskiriama dar naftos verslovėse. Į naftos perdirbimo gamyklas tiekiamoje naftoje vandens turi būti nedaugiau kaip 1 %. Nuo naftos sudėties ir savybių priklauso jos transportabilumas, perdirbimo technologija, jos tinkamumas vienų ar kitų naftos produktų gamybai, naftos produktų gamybos išlaidos (Barkauskas 2007).

Naftos nudruskinimo ir nuvandeninimo procesas yra pirminis naftos perdirbimas, reikalaujantis daug energijos, todėl labai svarbu užtikrinti maksimalų vandens ir druskų pašalinimą.

**Darbo tikslas:** Modernizuoti nudruskinimo ir nuvandeninimo bloką, užtikrinant racionalesnį šilumos panaudojimą.

### **Darbo uždaviniai:**

1. Išanalizuoti naftos nudruskinimo ir nuvandeninimo problemas literatūroje.
2. Ištirti naftos nudruskinimo ir nuvandeninimo procesą ir nustatyti pagrindinius jo rodiklius gamybinėse sąlygose.
3. Išnagrinėti įmonėje AB „ORLEN LIETUVA“ esamą nudruskinimo ir nuvandeninimo linijos technologinę schemą, išryškinti esamus trūkumus (netobulumus) ir pateikti šiuos technologinius sprendimo būdus:
  - šilumos regeneracijos galimybę;
  - įvertinti nuotekų druskingumo įtaką šildymo sistemos efektyvumui;
  - pasiūlyti korozijos (šilumokaičių ir vamzdynų) greičio sumažinimą panaudojant inhibitorius.

# 1. LITERATŪROS APŽVALGA

## 1.1 Naftos priemaišos

Nafta yra daugiakomponentinis mišinys, kurio didžiąją dalį sudaro įvairios stuktūros ir molekulinės masės angliavandeniliai ir nedidelę dalį - įvairūs neorganiniai junginiai ir priemaišos.

Išgaunant transportuojant ir perdirbant naftą, korozinę įtaką vamzdynams daro neangliavandenilinės priemaišos. Visas naftos priemaišas, darančias korozinį poveikį, galima suskirstyti į dvi grupes: tirpstančios naftoje - *oleofilines* ir netirpstančios naftoje - *oleofobines*. Oleofobinėms priemaišoms priskiriamos tos, kurios pagal savo prigimtį nėra tirpios naftoje, - vanduo ir ištirpusios jame neorganinės druskos, mechaninės priemaišos (smėlis, molis), laisvas sieros vandenilis ir kitos. Šios priemaišos yra kitoje fazėje - disperguotos naftoje.

Įvairių gręžinių naftos priemaišų sudėtis skirtinga, tačiau koroziniu poveikiu aparatams ir vamzdynams pasižymi būtent neorganinės priemaišos (sieros vandenilis, druskingi vandenys, deguonis, ir t.t.)(Bereiša *ir kt.* 2002).

Naftos inžinerijoje yra ypač svarbus technologinių įrenginių, dirbančių korozinėse terpėse, pakankamai ilgas eksploatavimo laikas. Tam į žaliavinę naftą jos perdirbimo gamyklose yra įvedamas koroziją stabdantis agentas - natrio šarmas (NaOH)(Cimakauskas *ir kt.* 2004).

*Netirpios priemaišos.* Nafta kartu su vandeniu slūgso požeminiuose telkiniuose ir kontaktuoja su jį supančiais uolienų sluoksniais. Nuo uolienų, kuriose randama nafta, ir priklauso mineralinių druskų kiekis ir sudėtis naftoje. Naftos gavybos proceso eigoje vanduo išstumia naftą iš aktyvų struktūrų į gręžinį. Kartais specialiai į telkinį pumpuojamas vanduo, kad būtų galima pilniau išgauti naftą. Priklausomai nuo naftos gavybos greičio, naftos klampos ir gręžinio eksploatacijos laiko, vandens kiekis išgaunamoje naftoje būna įvairus ir gali svyruoti plačiame intervale. Ilgėjant naftos gręžinio eksploatacijos laikui, vandens gausėja. Naftos gavybos periodo pradžioje iš gręžinio gaunama bevandenė arba mažai turinti vandens nafta. Kai kuriuose labai senuose gręžiniuose, vandens kiekis siekia net iki 90%(Groysman, 2000).

*Mechaninės priemaišos* apsunkina naftos transportavimą vamzdynais ir perdirbimą, sukelia vamzdžių vidinio paviršiaus eroziją. Priemaišos kaupiasi šilumokaičių, krosnių ir aušintuvų vamzdžiuose nuosėdų pavidalu, tuo sumažindamos šilumos perdavimo koeficientą, padidindamos mazutų ir gudronų peleningumą (Barkauskas, 2007).

*Vanduo.* Naftos gavybos ir transportavimo procese, naftai judant kartu su vandeniu, susidaro vandens ir naftos emulsija. Emulsijos patvarumas priklauso nuo naftos sudėties ir sumaišymo sąlygų. Didžioji vandens dalis atskiriama surinkimo parkų rezervuaruose. Geresniam vandens ir jame esančių druskų atskyrimui reikalingas maksimalus emulsijos suardymas. Tam būtinas specialus naftos apdorojimas reagentais-deemulsikliais naftos gavybos vietose.

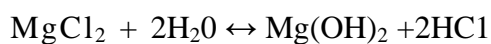
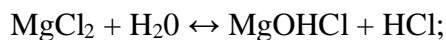
Gavyboje plačiai naudojami "vamzdiniai" naftos deemulsavimo būdai, kurie yra efektyviausi. Po šio deemulsavimo būdo lieka :

- mechaninių priemaišų 0,002–0,15%;
- chloridų 20 - 3000 mg/l;
- sieros vandenilio (neištirpusio) 0 - 0,5 %;
- vandens 0,1 - 2,0 %.

Tokiu būdu žaliavinėje naftoje lieka tik nedidelis netirpių priemaišų kiekis. Tačiau ir tokiais kiekiais šios priemaišos kenksmingos, nes sukelia ( $H_2S$  ir  $HCl$ ) sieros vandenilinę ir vandenilio chloridinę koroziją. Be to, pašildžius naftą, išsikristalinusios iš vandens druskos užkemša šilumokaičių vamzdelius (daugelio druskų tirpumas mažėja, kylant temperatūrai), nusėda ant vamzdinių sienelių. Išgarinant vandenį, reikalingas aštuonis kartus didesnis šilumos kiekis, negu angliavandeniliams. Todėl vanduo yra labiausiai nepageidautina priemaiša.

Pašildžius naftą, dėl joje esančio vandens vyksta chloridų hidrolizė ir susidaro  $HCl$ , kuri sukelia stiprią koroziją. Transportuojant naftą su vandeniu, susidaro dugno nuosėdos, kurios susirenka talpose, rezervuaruose ir vamzdynuose. Dugno nuosėdoms patekus į nudruskinimo įrenginį, jo darbas sutrinka (Пономарев 1985).

*Ištirpusios vandenyje ir kristalinio pavidalo druskos, esančios naftose, elgiasi įvairiai.  $NaCl$  - beveik nesihidrolizuoja.  $CaCl_2$  - maždaug 10% hidrolizuoja tam tikromis sąlygomis ir sudaro  $HCl$ .  $MgCl_2$  - hidrolizuoja net žemoje temperatūroje. Todėl šios druskos yra aparatūros korozijos priežastis.*



$MgCl_2$  hidrolizė gali vykti dėl vandens, esančio naftoje, taip pat ir dėl kristalinio vandens. Hidrolizės greitis stipriai didėja, kylant temperatūrai. Esant 343 °C temperatūrai, magnio chloridas hidrolizuoja 90% (Šeštakauskienė ir Karbauskas 1999).

Vandens, išgaunamo su nafta, mineralizacija arba druskingumas, išreiškiamas sauso likučio kiekiu, likusiu išgarinus vandenį esantį 1 litre naftos. Druskų kiekis naftose atitekančiose į naftos perdavimo įmones, turi neviršyti 50 mg/l, o išvalytose naftose ne daugiau 4 mg/l (Gilbertas 2008).

Be vandens emulsijų kai kuriose naftose galima aptikti kristalinių chloridų. Tai labai apsunkina naftos paruošimą. Kristalinės druskos gali atsirasti, išgaravus vandeniui, dėl vietinio perkaitimo separacijos procesuose. Kristalai apitraukia hidrofobine asfaltenu plėvele, o taip pat dervingomis medžiagomis, kurios trukdo šių kristalų tirpimui. Tirpimas apsunkinamas todėl, kad šių medžiagų vanduo nedrėkina (Nianxiet *al.* 2001).

Kartu su chloridais yra ir kelių neorganinių druskų, kartais net dideliais kiekiais. Sunkiausi pašalinti hidrokarbonatus. Dažniausiai, tai kalcio ( $Ca$ ) ir magnio ( $Mg$ ) hidrokarbonatai. Jie

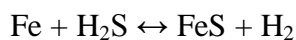
gerai tirpsta vandenyje, bet, pakaitinus virš 60 laipsnių, praranda dalį CO<sub>2</sub> ir virstą netirpiaais. Sulfatai taip pat didina nuosėdas ant vamzdynų, nes jų tirpumas, keliant temperatūrą, mažėja (Nianxiet al. 2001).

*Korozinis druskų poveikis.* Didžiausią poveikį turi chloridai, patenkantys į perdirbimo procesus su emulsuotu vandeniu. Šiame vandenyje vyrauja Na, Mg ir Ca chloridai. Kadangi prieš distiliaciją nafta yra šildoma, hidrolizės greitis labai padidėja, pakilus temperatūrai. Nafta, distiliuojant šiuolaikiniuose įrenginiuose, yra kaitinama iki 380 °C, todėl hidrolizė gali vykti dar pilniau. Pagal hidrolizės laipsnį chloridus galima sustatyti į tokią eilę (Šeštakauskienė ir Karbauskas 1999):

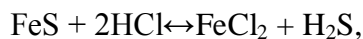


Naftos distiliacijos sąlygomis NaCl teoriškai neturi hidrolizuotis, tačiau kartu su kitais chloridais jis gali žymiai paspartinti sieros vandenilinę koroziją. Pavyzdžiui MgSO<sub>4</sub> šildant naftą reaguoja su NaCl, sudarydamas lengvai behidrolizuojantį MgCl<sub>2</sub>. Ypač stipriai sieros vandenilinė korozija veikia kondensacinę aparatūrą, kurioje kondensuojasi vanduo, su ištirpusiu HCl sudarydamas druskos rūgšties tirpalą.

Aparatūros korozija vyksta tiek žemoje, tiek ir aukštoje temperatūroje. Perdirbant naftą, skyla sieringi junginiai, susidaro H<sub>2</sub>S, kuris su HCl suintensyvina aparatūros koroziją. H<sub>2</sub>S, esant vandeniui, arba aukštesnėje temperatūroje reaguoja su aparato metalu, sudarydamas geležies sulfidą FeS:



FeS sudaro apsauginę plėvelę, kuri padengia aparato paviršių ir tam tikru mastu apsaugo nuo tolesnės korozijos. Bet, esant HCl apsauginė plėvelė suyra:



FeCl<sub>2</sub> ištirpsta vandenyje, o išsiskyręs H<sub>2</sub>S vėl reaguoja su metalu. Nustatyta, kad sieros junginių sukeliama korozija žymiai sumažėja pašalinus chloridus. Tai galima paaiškinti taip vadinama "bendraja" korozija, kurią sukelia H<sub>2</sub>S ir HCl. H<sub>2</sub>S sudaro metalo paviršiuje geležies sulfido plėvelę, kuri netirpsta vandenyje ir apsaugo metalo paviršių nuo tolimesnės korozijos, o vandenilio chloridas suardo geležies sulfidą, išsiskiriant H<sub>2</sub>S ir susidarant vandenyje tirpiam geležies (III) chloridui FeCl<sub>3</sub>. Šis chloridas stiprina koroziją (Gilbertas 2008).

Nafteninės rūgštys ir kitos medžiagos, turinčios rūgštinių savybių, esančios naftoje ir vandenyje taip pat gali pagreitinti chloridų hidrolizę. Iš to seka, kad negalima iš anksto nustatyti korozinio poveikio pagal bendrą chloridų ir ištirpusio HCl kiekį naftoje. Aiški tik bendra tendencija: hidrolizės laipsnis didėja, mažėjant bendram chloridų kiekiui. Esant mažam chloridų kiekiui, druskos visiškai hidrolizuojasi išsiskiriant HCl. Tai paaiškinama tuo, kad likutiniame vandenyje MgCl<sub>2</sub> ir CaCl<sub>2</sub> koncentracija padidėja kelis kartus, didėjant nudruskinimo laipsniui, o gerai tirpstančio vandenyje NaCl koncentracija žymiai mažėja.

*Tirpūs naftoje (oleofiliniai) teršalai ir jų korozinis poveikis.* Šioms priemaišoms priskiriamos tirpios naftoje medžiagos: organiniai sieros, azoto, deguonies ir metalų kompleksiniai junginiai. Tirpių naftoje junginių orientaciniai kiekiai pateikti žemiau:

- sieros junginiai 0,1 - 5,0%;
- azoto junginiai 0,05 - 1,5%;
- nafteninės rūgštys 0,03 - 0,4%;
- nerūgštiniai organiniai junginiai (dervos, fenoliai) 0,0 - 2,0%;
- nikelio, vanadžio, geležies ir kitų metalų org. Junginiai 0.0005–0.04%;
- halogenorganiniai junginiai, perskaičiavus į NaCl 5-200 mg/l.

Šios nurodytos priemaišos yra potencialus korozijos šaltinis, perdirbant naftą ir vartojant naftos produktus. Jie gali būti pašalinti lik termiškai arba kataliziškai skaidant junginius hidrohenizacijos procese, arba šalinant cheminiais reagentais.

Pažymėtina, kad korozinis naftos poveikis žymia dalimi priklauso nuo ištirpusio naftoje deguonies kiekio. Šiuo metu, naudojant šiuolaikinius naftos paruošimo, transportavimo ir sandėliavimo metodus, negalima visiškai išvengti oro deguonies ištirpimo naftoje (Šeštakauskienė ir Karbauskas 1999).

## 1.2 Nudruskinimo ir nuvandeninimo procesų esmė

Proceso paskirtis yra druskų ir vandens šalinimas iš naftos, prieš paduodant ją tolimesniam perdirbimui.

Nudruskinimo proceso esmė ta, kad įkaitinta nafta sumaišoma su gėlu vandeniu druskų plovimui, o susidariusi emulsija „vanduo – naftoje“ suardoma elektrodehidratoriuose, kuriuose veikiami kintamo elektros lauko, temperatūros ir įvedamo į emulsiją deemulsiklio, pakibę naftoje smulkūs vandens lašeliai susilieja į stambesnius ir atsiskiria dėl tankių skirtumo. Vanduo su ištirpusiomis druskomis nusėda apatinėje elektrodehidratoriaus dalyje, o nafta lieka viršuje. Efektyvus nuvandeninimas ir nudruskinimas gali žymiai sumažinti technologinių įrenginių koroziją, išvengti katalizatorių dezaktyvacijos, pagerinti naftos produktų kokybę (Speight 2000, Gilbertas 2008).

Pagrindiniai proceso rodikliai – temperatūra, slėgis, elektrodehidratorių našumas, plovimui skirtas vandens bei deemulsiklio kiekis, elektrinio lauko stiprumas ir procesų pakopų skaičius (Speight 2002).

## 1.3. Naftos emulsijos ir jų susidarymo sąlygos

Vieno skysčio lašelių susidarymas kitame skystyje vadinamas dispergavimo procesu. Šio proceso metu susidaro dviejų tipų emulsijos: „vanduo-naftoje“ arba „nafta-vandenyje“. Didelę reikšmę

emulsijos susidarymui ir stabilumui turi gamtiniai emulgatoriai (smulkios mechaninės priemaišos, asfaltenai, dervos ir naftoje tirpios organinės medžiagos) (Johnsen and Ronningsen, 2002).

Emulsija - tai heterogeninė dispersinė sistema sudaryta iš dviejų, netirpių vienas kitame, skysčių, kurių vienas disperguotas kitame mažų lašelių pavidale, kurių skersmuo yra didesnis už 0,1 μm (mikrometrą). Mažesnio dydžio dalelės sudaro koloidinius tirpalus.

Susidarant emulsijoms, atsiranda didelis tarpfazinis paviršius, ant kurio gali adsorbuotis didelis emulsijas stabilizuojančių medžiagų kiekis. Emulsijos susidarymo procese skysčio dispergavimui atliekamas darbas, o fazių perskyrimo paviršiuje koncentruojasi laisvoji paviršiaus energija - energijos perteklius, esantis fazių perskyrimo riboje. Energija, kuri sunaudojama tarpfazinio paviršiaus vienetui sudaryti vadinama *tarpfaziniu paviršiaus įtempimu* ( Fingas and Fieldhouse, 2004).

Emulsiklis - medžiaga, tirpi viename iš skysčių ir sudaranti lyg plėvelę, aptraukiančią lašelius ir trukdančią jų susiliejimui (Michael *et al.* 2001).

Nustatyta, kad susidarančios emulsijos tipas tam tikra dalimi priklauso nuo j nesimaišančių skysčių tūrio (dispersinė faze stengiasi tapti skystis, kurio tūris didesnis). Susidarant vandens ir naftos emulsijoms, jų tipas nepriklauso nuo tūrio, o priklauso nuo emulsiklio tipo. Emulsikliai, turintys hidrofobinių savybių, sudaro „vanduo – naftoje“ tipo emulsijas. Emulsikliai, turintys hidrofilinių savybių, sudaro "nafta - vandenyje" tipo emulsijas (Nianxiet *al.* 2001).

*Deemulsiklis*- paviršiaus aktyvi medžiaga, sugebanti pakeisti fazių sąveiką ant įvairių fazių ribinių paviršių. Tokį aktyvumą sąlygoja cheminė medžiagos struktūra - vienas molekulės galas pasižymi giminingumu angliavandeniliams (hidrofobinis), o kitas - giminingumu vandeniui (hidrofilinis). Fazių „nafta – vanduo“ ribiniame paviršiuje polinė paviršiaus aktyvios medžiagos (PAM) dalis, pasižyminti hidrofilinėmis savybėmis yra vandenyje, o nepolinė hidrofobinė molekulės dalis - naftoje. Priklausomai nuo dydžio ir šių dalių savitarpio padėties, skiriasi ir PAM kaip deemulsiklio savybės ( Michael *et al.* 2001).

*Deemulsiklio veikimo principinė* ra galutinai išaiškinti, todėl pateikiame keletą hipotezių.

Naftinėse emulsijose, deemulsiklis turi suardyti struktūrinį mechaninį barjerą ant lašelių paviršiaus, kurį sudaro naftoje esantys natūralūs emulsikliai. Tai įmanoma, panaudojant labiau paviršiaus aktyvias medžiagas (PAM) negu emulsikliai.

Kai kurie tyrinėtojai teigia, kad emulsija suyra dėl lašelio kontakto su deemulsiklio tirpalu. Išstūmęs gamtinius emulsiklius nuo lašo paviršiaus, deemulsiklis sudaro hidrofilinį adsorbcinį sluoksnį, kuris nepasižymi struktūriniu- mechaniniu tvirtumu ir trukdo susidaryti kitoms plėvelėms ant ribinio paviršiaus. Lašai susidurdami susilieja, sudarydami vandens fazę.

Reikia pažymėti tai, kad skirtingų tipų deemulsikliai yra priešingo veikimo, ir, naudojant kartu jie stengiasi išstumti vienas kitą, dėl ko susidaro fazių pasikeitimas, tai yra emulsija „nafta– vandenyje“ virsta emulsija „vanduo naftoje“ ir atvirkščiai. To pasekmėje gali susidaryti daugybinės

emulsijos, kuriose dispersinė fazė pati gali būti emulsija. Dažniausiai tokiomis emulsijomis yra gaudyklinė nafta(Šeštakauskienė ir Karbauskas1999).

*Emulsijų patvarumas.* Emulsijų patvarumuvadinama emulsijos savybė nesuirti ir neišsiskirstyti į dvi nesimaišančias fazes ilgą laiko tarpą. Kuo mažesnis tankių skirtumas, tuo emulsijos patvaresnės. Nuo emulsijų patvarumo priklauso tolimesnė jų suardymo technologija. Emulsijos patvarumas priklauso nuo joje esančio emulsiklio kiekio. Emulsikliai būna:

**a) Hidrofiliniai** - gerai tirpūs vandenyje ir netirpūs naftoje. Jiems priskiriamos nafteninių rūgščių, sulfonrūgščių ir kitos natrio druskos.

**b) Hidrofobiniai** - gerai tirpūs naftoje ir netirpūs vandenyje. Šiems emulsikliams priklauso - naftenatai, smulkios molio dalelės, metalų oksidai (Ca, Mg, Fe, Al), dervingos asfalteninės medžiagos (Nianxiet al. 2001).

Emulsijos patvarumo priežastimi taip pat yra statinės elektros atsiradimas vandens lašeliuose ir kietose dalelėse. Veikiant šioms krūviams, vandens lašeliai yra atstumiami. Emulsijos tipas yra nustatomas dviem būdais. Pirmas - tirpinant vandenyje ir benzine: hidrofilinė emulsija „nafta vandenyje“ tirpsta vandenyje ir nugrimzta benzine ant dugno, priešingi reiškiniai vyksta su hidrofobinė emulsija „vanduo naftoje“. Antras būdas - pralaidumas elektros srovei: ją praleidžia tik hidrofilinės emulsijos.

Emulsijos yra agregatiškai nestabilios sistemos, kurios stengiasi pasiekti pusiausvyros būseną. Vandens dalelių susilieėjimas naftinėje emulsijoje yra negrįžtamas procesas, kadangi dispersinė sistema yra termodinamiškai nestabili(Левченко 1985) .

Kaip žinoma emulsijų nestabilumas didėja, didėjant dispersinės fazės dalelių dydžiui ir koncentracijai, tai yra didėjant šiluminio judėjimo greičiui (didėjant efektyvių susidūrimų tikimybei).

Emulsijų agregatinis patvarumas matuojamas jų egzistavimo laiku iki visiško išsiskirstymo į ją sudarančius skysčius.

Naftinių emulsijų patvarumą užtikrina:

**1.**Medžiagos, pasižyminčios stipriomis paviršiaus aktyvių medžiagų savybėmis - nafteninės ir riebiosios rūgštys, kurios adsorbavusios ant paviršiaus sudaro nestruktūrinius molekulinis sluoksnius.

**2.**Medžiagos, pasižyminčios silpnomis paviršiaus aktyvių medžiagų savybėmis - asfaltenai, asfaltogeninės rūgštys ir anhidridai. Šie junginiai sudaro struktūrinius sluoksnius, kurie užtikrina didelį emulsijų patvarumą.

**3.**Kietos smulkios mineralinės ir organinės kilmės dalelės, kurios dėl specifinio fazių drėkinimo prilimpa prie disperguotų dalelių ir sudaro tvirtus apsauginius sluoksnius. Kietų emulsiklių dalelės turi būti daug mažesnės už vandens lašus.

Perdirbti naftos su emulsija negalima, todėl iš pradžių ją suardo - deemulsuoja. Deemulsaciją reikia atlikti kuo greičiau, nes šviežias emulsijas suardyti lengviau (Šeštakauskienė ir Karbauskas 1999).

#### 1.4. Emulsijos suardymas elektriniu lauku

Vienas iš naftos nuvandeninimo metodų – elektrodehidratacija. Tai gana universalus metodas, nes jį galima derinti su šiluminiu ir cheminiu nuvandeninimo metodais. Šio metodo pagalba net pačios patvariausios smulkiadispersinės naftos emulsijos suardomos, elektrostatinio lauko pagalba (The main function...2009).

Emulsijos suardymas elektriniu lauku yra sudėtingas procesas, priklausantis nuo daugelio faktorių: nuo vandens ir naftos dielektrinės skvarbos bei elektrinio laidumo; nuo paviršiaus įtempimo ant fazių lietimosi paviršiaus; nuo elektrinio lauko stiprumo ir pobūdžio (Once crude oil...2009, Varadaraj *et al.* 2003).

Sunkiausia pašalinti vandenį elektrodehidratacijos būdu yra iš stipriai užterštos naftos ir sunkiųjų naftos produktų, nes šių produktų elektrinis atsparumas sumažėja esant teršalams ir drėgmei. Veikiant elektros laukui, teršalų dalelės ar vandens lašeliai suformuoja grandinėles, per kurias gali įvykti srovės iškrova tarp elektrodų. Skystų angliavandenilių sistemų elektroapdirbimo efektyvumas labai priklauso nuo šių sistemų koloidinių savybių. Smulkiadispersinės sistemos disperguotos dalelės savaimė negali suartėti viena prie kitos per tokį atstumą, kad galėtų susijungti. Tam įvykti neleidžia jų tarpusavio veikimo potencialinis barjeras ir tokiu būdu dispersinė sistema gali išlikti nesuirusi gana ilgą laiką. Sukūrus išorinį elektrinį lauką, šis potencialinis (jėgos) dalelių tarpusavio sąveikos barjeras sumažėja, tuo pačiu sumažėja ir dispersinės sistemos patvarumas, suintensyvėja koaguliacijos (dalelių sulipimo tarpusavyje) procesas (Левченко 1985).

Bet kokios emulsijos kokybė yra apibrėžiama jos dispersiškumo laipsniu, tai yra jos dispersinės fazės (šiuo atveju - vandens) dalelių dydžiu. Emulsijos dispersiškumo laipsnis pirmiausia charakterizuoja dispersinės fazės (vandens) pasiskirstymo dispersinėje terpėje (nafta) tolygumą, emulsijos patvarumą ir kai kuriuos kitus parametrus (klampį, elektrinį laidumą ir kt.). Kuo didesnis emulsijos dispersiškumo laipsnis, tuo mažiau pakibusios dalelės tarpusavyje skiriasi dydžiu, tuo sunkiau atskirti susidariusią emulsiją.

Prenkant srovės rūšį ir darbinę įtampą, būtina gerai žinoti valomos suspensijos elektrinį laidumą. Mažas vandens-naftos emulsijos elektrinis laidumas leidžia elektrodehidratacijos metu naudoti aukštą įtampą (iki 44 kV). Kaip taisyklė, vandens-naftos emulsijos yra heterogeninės ir polidispersinės, turi didelį agregatinį ir kinetinį stabilumą. Fazės dalelių dydis kinta plačiame

diapazone nuo 0.15 iki 225  $\mu\text{m}$  ir daugiau, o visiško emulsijos atskyrimo gravitaciniu būdu laikas svyruoja nuo 15 min. iki 12 h ir daugiau (Проскураков 1992).

Gamybinių procesų metu cisternose, talpose ir vamzdynuose (esant laminariniam režimui) vyksta emulsijos atsiskuoksnimas, todėl reikia žinoti emulsijos patvarumo ribas.

Laboratoriniai bandymai rodo, kad nepriklausomai nuo pradinės vandens fazės koncentracijos, talpoje pagal jos aukštį išsidėsto 3 charakteringi sluoksniai:

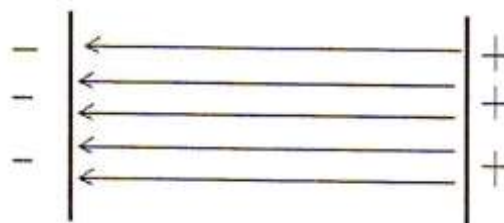
- 1 - švari nafta;
- 2 - emulguota nafta su vandeniu;
- 3 - švarus vanduo.

Prieš naftai patenkant į elektrodehidratacijos įrenginius, ji paliekama kurį laiką nusistovėti žaliavų parke.

Yra žinoma, kad vandens molekulės turi dipolinių dalelių savybių, bet vandens lašeliai neturi vienalyčio krūvio, nes chaotiškas vandens molekulių išsidėstymas laše neleidžia pasireikšti savaiminiams dipoliniams reiškiniams.

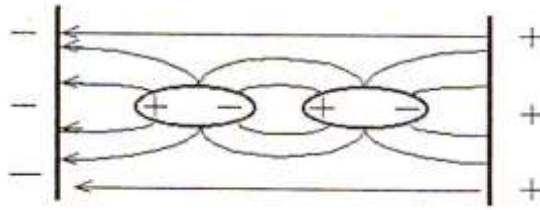
Vandens micelės emulsijose taip pat neturi dipolinių savybių. Tačiau viskas pasikeičia, kai emulsija atsiduria išoriniame elektriniame lauke. Tada vandens molekulės lašuose įgauna griežtą orientaciją ir lašai virsta dipoliais (Gilbertas 2008).

Bevandenėje naftoje, kuri patalpinta tarp 2 elektrodų, esant įtampai  $U$ , susidarys tolygus elektrinis laukas, kurio jėgos linijos yra lygiagrečios viena kitai 1 paveikslas.



**1 pav.** Elektrinio lauko jėgos linijos švarioje naftoje (Gilbertas 2008)

Naftoje esantys vandens lašeliai sugriauna lauko tolygumą, nes prie pagrindinio elektrinio lauko prisideda vietiniai netolygūs laukai, kuriuos sudaro poliarizuoti vandens lašeliai. Dėl elektrinio lauko indukcijos vandens lašeliai elektriniame lauke išsitempia jėgos linijų kryptimi, o lašelių galuose susikaupia elektriniai krūviai, t. y. lašeliai poliarizuojasi 2 paveikslas.



**2 pav.** Elektrinio lauko jėgos linijos vandeningoje naftoje (Gilbertas 2008)

Lašelių išsitempimas vyksta tol, kol paviršiaus įtempimo jėgos, kurios stengiasi gražinti lašelį į pradinę sferinės formos būseną, tampa lygios vidinio slėgio elektrostatinėms jėgoms, kurios stengiasi suardyti lašelį (Gilbertas 2008).

Vandens micelė elektriniame lauke ne tik poliarizuojasi, bet ir įgauna elektrinį krūvį. Pagal Keno taisyklę kūnai su didesne dielektrine skvarbą elektriniame lauke turi įsielektrinti teigiamai, o kūnai su mažesne dielektrine skvarbą - neigiamai. Todėl vandens molekulės įgauna neigiamą elektrinį krūvį. Nors Keno taisyklė taikoma ne visoms emulsijoms, bet vandens - naftos emulsijos patvirtina šį teiginį.

Veikiant išoriniam ir susidariusiems vietiniams elektriniams laukams, visų pirma vyksta tvarkingas lašelių judėjimas, o vėliau ir lašelių susidūrimas tarpusavyje bei susiliejimas. Tarp lašelių esantys vietiniai elektriniai laukai suardo lašelių apsaugines plėveles ir leidžia jiems susiliesti. Vyksta koaguliacija ir susilieję lašeliai, veikiami sunkio jėgos, nusėsta. Emulsija atsisluoksniuoja, vanduo susikaupia apačioje, nafta dėl tankių skirtumo kyla į viršų.

Skirtingų koncentracijų emulsijoms, esančioms vienalyčiame elektriniame lauke, atskyrimo procesas vyksta 10 - 20 % greičiau, palyginus su emulsijos atskyrimu sunkio jėgų lauke. Pilnas naftos išvalymas nuo vandens vienalyčiame elektriniame lauke neįmanomas, nes likus 0.6 - 1.1 % vandens, jo micelės, judėdamos prie anodo, įgauna teigiamą krūvį ir pradeda judėti link katodo.

Nevienalyčiuose elektriniuose laukuose vyksta fazės dalelių judėjimas lauko ekvipotencialinėmis linijomis lauko intensyvumo stiprėjimo kryptimi. Kad sukurti efektyviausiai veikiančios formos elektrinį lauką, reikia parinkti optimalius elektrodų dydžius ir jų išsidėstymą. Pavyzdžiui, gaunami geri separacijos rezultatai naudojant plokščius tarpusavy statmenus elektrodus ir pastovią srovę (Проскураков, 1992).

## 1.5. Elektrodehidratoriai ir jų konstrukciniai ypatumai

Elektriniai dehidratoriai - tai aparatai, kuriuose emulsija yra paveikiama didelės įtampos kintamuoju elektriniu lauku ir praplaunama gėlu vandeniu. Emulsijai geriau suskaidyti į naftą arba praplovimo vandenį įdedama deemulsiklio. Taigi, norint geriau atskirti druskas ir vandenį elektriniuose dehidratoriuose tuo pat vienu metu naudojami terminis, cheminis ir elektrinis emulsijų suardymo būdai. Prieš tiekiant į elektrinį dehidratorių, o kartais ir pačiame elektriniame dehidratoriuje, naftos emulsija yra pašildoma iki temperatūros, kurioje jos klampa sumažėja. Pašildomas ir emulsijai plauti tiekiamas vanduo (Barkauskas 2007).

Pramonėje naudojami horizontalieji, vertikalieji ir rutuliniai elektriniai dehidratoriai. Dažniausiai yra naudojami horizontalieji elektriniai dehidratoriai. Tokio tipo elektradehidratoriai naudojami ir įmonėje AB“ORLEN Lietuva”.

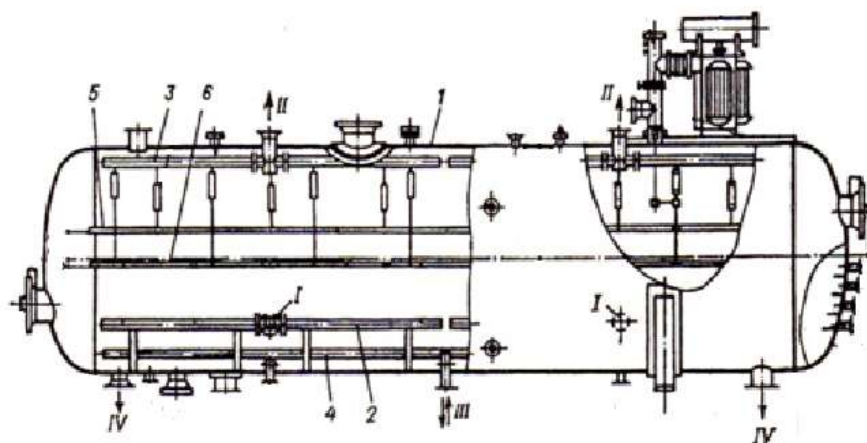
### *Horizontalūs elektrodehidratoriai*

Horizontaliojo elektrinio dehidratoriaus vidaus įranga parodyta 3 paveiksle. Naftos emulsija ir ją praplaunantis gėlas vanduo į horizontalųjį elektrinį dehidratorių tiekiami pro atvamzdį 1. Kad tolygiai pasiskirstytų elektrinio dehidratoriaus horizontalioje plokštumoje, nafta, iš kurios pašalinta druska, ir ją praplaunančio vandens srautas prateka skylėtu eglutės formos vamzdynu 2. Naftos emulsija visų pirma prateka pro vandens sluoksnį, kuriame iš jos atsiskiria stambiausi vandens lašai. Toliau emulsija vertikalia kryptimi prateka tarpu tarp išsisluoksniavusios naftos ir apatinės elektrodų eilės. Šioje zonoje emulsija yra veikama stipresnio elektrinio lauko, joje suyra vidutinio dispersiškumo emulsijos dalis. Galiausiai emulsija patenka į tarpą tarp elektrodų eilių. Jame emulsija yra veikama intensyviausio elektrinio lauko, suyra didžiausio dispersiškumo emulsijos dalis. Susilieję ir sustambėję vandens lašai leidžiasi žemyn, o deemulguota nafta kyla į viršų. Kad nafta, iš kurios pašalinta druska ir vanduo, būtų tolygiai surenkama aparato viršutinėje dalyje, horizontaliame elektrinio lauko pjūvyje būna įtaisytas lenktų perforuotų vamzdžių naftos surinkimo kolektorius 5. Iš jo nafta pro atvamzdį 6 išteka iš elektrinio dehidratoriaus.

Jie užtikrina 2 - 2,5 savo tūrio našumą per valandą, slėgį iki 1,8 MPa, temperatūrą iki 160 °C. Šio tipo elektrodehidratoriai skiriasi savo žaliavos įvedimopaskirstytuvėmis ir jų yra daug modifikacijų. Jie turi eilę privalumų lyginant su kitos konstrukcijos elektrodehidratoriais. Naftos judėjimo greitis neturi viršyti disperguotų joje vandens lašų greičio, nes priešingu atveju jie bus nešami į viršų (Šeštakauskienė ir Karbauskas 1999).

Kai emulguoto vandens naftoje nedaug, tik iki 1 %, elektrinio lauko tarp elektrodų įtampos gradientas horizontaliuose elektriniuose dehidratoriuose būna nuo 2,0 iki 3,5 kV/cm. Atstumas tarp elektrodų būna nuo 25 iki 40 cm. Kuo žemesnė įtampa tarp elektrodų, tuo mažesnis ir atstumas tarp

elektrodų, mažesnis elektros lauko veikiamos emulsijos tūris, mažesnis elektrinio dehidratoriaus našumas (Barkauskas, 2007).

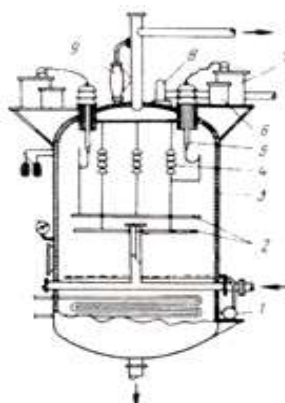


**3 pav.** Horizontalus elektrodehidratoriaus “2 ЭГ 160” (Barkauskas, 2007)

1 – aparato korpusas; 2 – naftinės emulsijos paskirstytuvas; 3 – nudruskintos naftos surinktuvas; 4 – du drenažinio vandens surinktuvas; 5,6 – apatinis ir viršutinis elektrodai; I – emulsijos įvedimas; II – išvalytos naftos išvedimas; III – vandens įvedimas praplovimui; IV – drenažas.

#### *Vertikalūs elektrodehidratoriai*

Žaliava paduodama į tarpelektrodinę zoną vertikaliu vamzdžiu, kurio pabaigoje yra pasiskirstytuvė, kuri paskirsto emulsiją horizontaliai plonomis srovelėmis, vėduoklės principu. Yra vertikali cilindrinė 3 m skersmens talpa su sferiniais dugnais. Viduje pakabinti du horizontalūs elektrodai, tarp kurių atstumas 120 mm. Pagrindinis jų trukumas - mažas našumas, kurį lemia maži aparatų tūriai. Vertikalaus elektrodehidratoriaus pjūvis pavaizduotas 4 paveiksle (Šeštakauskienė ir Karbauskas 1999).

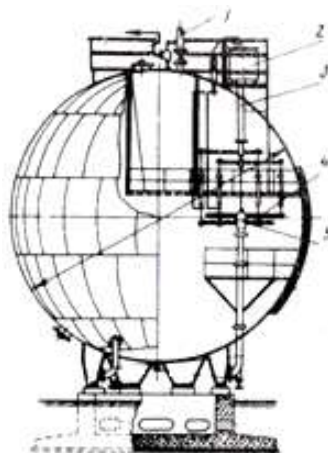


**4 pav.** Vertikalus elektrodehidratorius (Šeštakauskienė ir Karbauskas 1999)

1 – šlamo siurblys; 2 – elektrodai; 3 – korpusas; 4 – pakabinamas izoliatorius; 5 – pereigos izoliatorius; 6 – reaktyvinės ritė; 7 – transformatorius; 8 – apsauginis vožtuvas; 9 – plūdinis jungtuvas.

### *Rutuliniai elektrodehidratoriai*

Pagrindinis skirtumas toks, kad yra trys žaliavos įvedimo paskirstytuvės, kurios yra išdėstytos viename lygije ir tolygiai aplink aparato ašį. Tokiu būdu žaliava paskirstoma visame plote. Šie dehidratoriai yra sferinės talpos, kurių skersmuo 10,5 metro, tūris – 600 m<sup>3</sup>. Atstumas tarp elektrodų 150 mm. Šių elektrodehidratorių trūkumas tas, kad jie apskaičiuoti mažam slėgiui 0,6 – 0,7 Mpa ir technologinėje schemoje negali būti sumontuoti po žaliavinių siurblių. Kad slėgis neleistinai nepadidėtų, į rutulinčius elektrinius dehidratorius tiekama nafta gali būti pašildoma tik iki 100 °C. Didesniam slėgiui montuoti tokio tipo elektrodehidratorius neekonomiška dėl didelių metalo sanaujų. Rutulinio elektrodehidratoriaus vertikalus pjūvis pavaizduotas 5 paveiksle (Barkauskas 2007).



**5 pav.** Rutulinis elektrodehidratorius (Barkauskas 2007)

1 – nudruskintos naftos išvedimas; 2 – transformatorius; 3 – įtaisas atstumui tarp elektrodų reguliuoti; 4 – elektrodai; 5 – naftinės emulsijos paskirstytuvės.

Kad nudruskinimo ir nuvandeninimo efektyvumas būtų didelis į elektrodehidratorius ateinanti nafta yra šildoma. Naftos pašildymui iki reikiamos temperatūros naudojami šilumokaičiai.

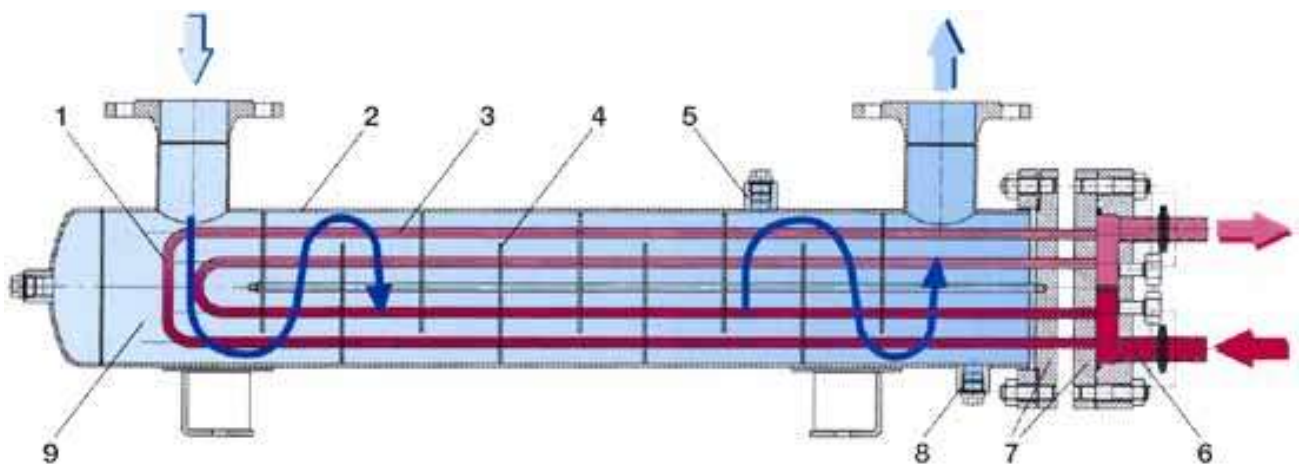
#### 1.6. Šilumos mainų įrenginiai naftos pramonėje

Šilumokaitis, tai indas, kuriame, atskirti plonų pertvarų ar sienelių, du srautai cirkuliuoja nesimaišydami vienas su kitu (Shah *et al.* 2000). AB “ORLEN Lietuva” naudoja korpusinius šilumokaičius. Korpusiniai šilumokaičiai - šildytuvai yra sudaryti iš vamzdžių pluošto suvirintame iš geležies lakštų cilindriniam korpuse. Vamzdžių galai yra įtvirtinti į rėtines plokštes. Jeigu korpuse ir vamzdžių temperatūra ne didesnė kaip 50<sup>0</sup>C ir vamzdžiai nedaug ištysta, prie korpuse pritvirtinamos abi rėtinės plokštės. Jeigu didesnis temperatūrų skirtumas ir ilgesni šildytuvai, reikia korpuse įrengti kompensatorių arba pastoviai įtvirtinti tik vieną rėtinę plokštę, arba panaudoti lenktus vamzdžius. Šio tipo šilumokaičiai gali būti statomi vertikaliai arba horizontaliai (Naftos perdirbimas...2010).

Korpusinių šildytuvų privalumai: naudojami įvairūs slėgiai, yra kompaktiški, patogu valyti vamzdžius iš vidaus, jiems reikia palyginti mažai metalo. Trūkumai: sunku išvystyti didelių agentų greičius, nepatogu vamzdžius valyti iš išorės, sunku gaminti juos iš tų metalų, kurie valcuojami arba suvirinami (Dagdas 2007).

Dabartiniu metu įmonėje yra statomi naujo tipo šilumokaičiai, kurie yra unikalūs savo surinkimu (naudojama nauja suvirinimo technologija - suvirinama sprogdinimo pagalba) bei tuo, kad derina savyje šiluminę kaitą ir hidraulinį efektyvumą, esant aukštomis temperatūroms ir slėgiams (Naftos perdirkimas...2010).

Jeigu yra temperatūrų skirtumas, jame vyksta šilumos mainai. Kaip parodyta 6 paveiksle, vienas srautas cirkuliuoja korpuso erdvėje kitas vamzdeliuose. Srautas, tekantis korpuse, yra valdomas kreipiamas skersinių pertvarų, kurios priverčia srautą judėti skersai ir geriau apiplauti vamzdelių pluoštą. Pertvarų formos ir išdėstymas numatomos sprendžiant šilumokaičio paskirtį.

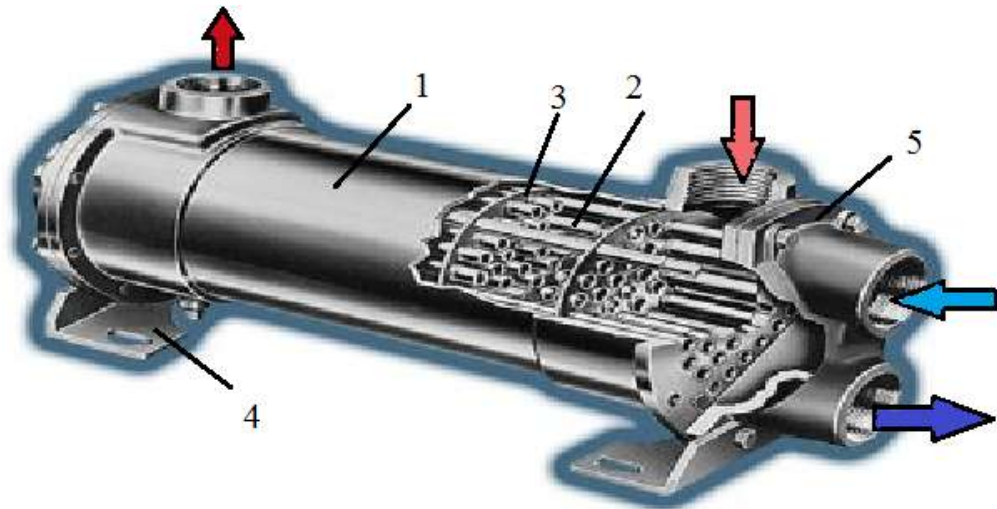


**6 pav.** Šilumokaičio konstrukcija (Vamzdeliniai šilumokaičiai...2010)

1. Vamzdelių pluoštas; 2. Korpusas; 3. Vamzdelis; 4. Pertvara; 5. Nuorinimas; 6. Padavimo vamzdis; 7. tvirtinimo plokštė; 8. Drenažas; 9. Korpuso erdvė.

Vadovaujantis maksimaliu efektyvumu, greičio ir slėgio nuostoliais, srautas tekantis vamzdeliuose gali būti vienos ar kelių eigių (Vamzdeliniai šilumokaičiai...2010). Norint išvengti šilumos nuostolių tiekiamos šilumos kiekis yra lygus perduodamos visos šilumos kiekiui. Tačiau efektyvūs šilumos mainai gali vykti tik esant pakankamam temperatūrų skirtumui (Edwards 2008, Wang *et al.* 2005). Kuo aukštesnis temperatūrų skirtumas, tuo mažesnis šilumos mainų paviršiaus plotas. Tai suteikia pirmenybę nedidelių aparatų konstravime ir gamyboje. Šilumos perdavimo koeficientas pagrindinai priklauso nuo srauto tekėjimo charakteristikos, tai reiškia, kad priklauso nuo šilumokaičio konstrukcijos (Shah *et al.* 2000). Kita vertus šilumokaičių gamintojai plačiai naudoja praktines žinias apie termodinamines savybes tam tikrų terpių esant atitinkamam slėgiui ir temperatūrai. Tai viena priežasčių padedanti išvengti klaidų, parenkant suderinant medžiagas.

Korpusinių šilumokaičių gali būti įvairių konstrukcijų ir formų, be to jie gali būti naudojami įvairiuose pramonės srytse. 7 ir 8 paveiksluose pvaizduoti šilumokaičiai kurie dažniausiai naudojami naftos pramonėje.



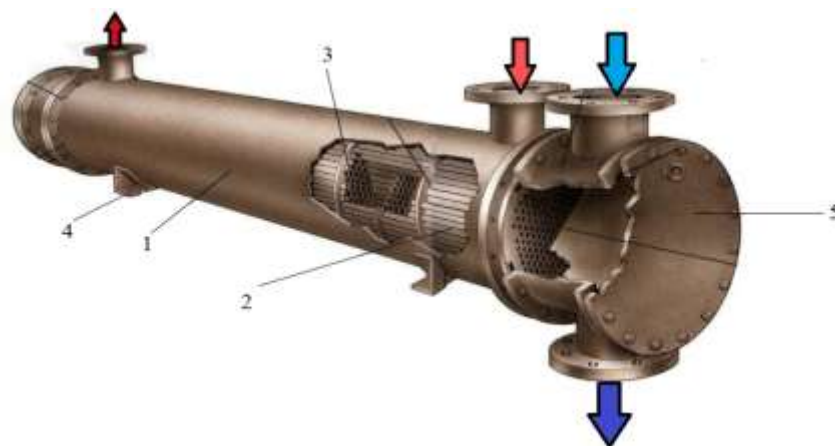
**7 pav.** SSCF tipo šilumokaitis(Vamzdeliniai šilumokaičiai...2010)

1 – Korpusas; 2 – Vamzdeliai; 3 – Pertvara; 4 – Atrama; 5 – Dangtis.

**Konstrukcijos ypatumai:**

- Standartizuotas ir gaminamas 212 dydžio įvairių modifikacijų;
- Keičiamas vamzdelių pluoštas gaminamas iš įvairių medžiagų;
- Keičiami ketiniai dangčiai gali būti 1, 2 ar 4-eigų;
- Pagamintas iš nerūdijančio plieno.

Šio tipo šilumokaitis idealiai tinkamas naudoti chemijos, naftos perdirbimo, farmacijos pramonėje ir kitose technologiniuose procesuose kur chemiškai agresyvūs skysčiai yra šildomi arba aušinami (Vamzdeliniai šilumokaičiai...2010).



**8 pav.** C 500 tipo šilumokaitis(Vamzdeliniai šilumokaičiai...2010)

1 – Korpusas; 2 – Vamzdeliai; 3 – Pertvara; 4 – Atrama; 5 – Dangtis.

**Konstrukcijos ypatumai:**

- Galvutė su vidiniu užspaudimo žiedu, keičiamas vamzdeliu pluoštas;
- Gaminami 1, 2, 4 ir 6-vamzdelių iegų;
- Galimybė skirtingam šiluminiam plėtimuisi tarp korpuso ir vamzdelių;
- Papildomas konstrukcijos privalumas: didesnis šildymo paviršiaus plotas lyginant pagal korpuso dydžius su kitų tipų šilumokaičiais.

**Panaudojimo sritys:**

Atitinka aukštesniems reikalavimams ( pavyzdžiui aukštas temperatūrų skirtumas) chemijos ir naftos perdirbimo pramonėje. Gali būti naudojamas skysčių atskirymui-skaidymui-valymui šilumos pagalba taip pat dujų ir oro aušinimui, bei kaip garo kondensatorius (Vamzdeliniai šilumokaičiai...2010).

## 2. TYRIMO METODAI

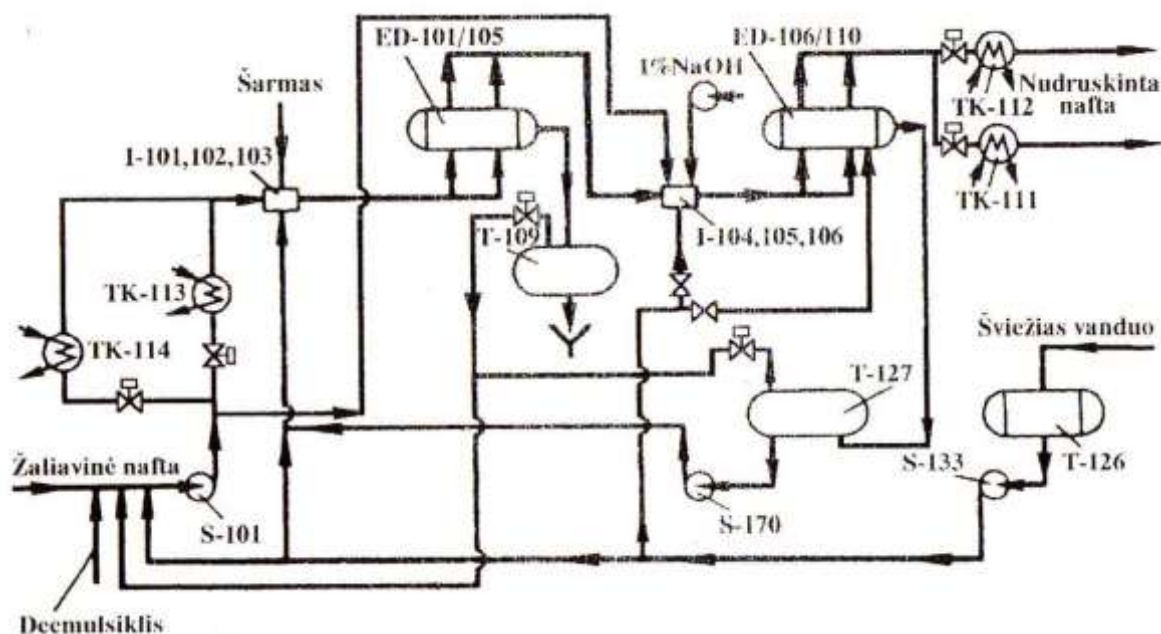
### 2.1. Tyrimų objektas

Nagrinėjamas tyrimo objektas yra AB „ORLEN LIETUVA“ žaliavinės naftos nudruskinimo ir nuvandeninimo blokas. Nagrinėjant šį bloką siekiama modernizuoti technologinę schemą užtikrinant racialesnį šilumos panaudojimą.

Prieš patekdama į perdirbimo įrenginius, žaliavinė nafta apdorojama naftos elektrinio nudruskinimo ir nuvandeninimo įrenginiuose, kurių paskirtis - pašalinti mineralines druskas ir vandenį iš žaliavinės naftos.

Elektrovalymo proceso metu nafta įkaitinama ir sumaišoma su gėlu vandeniu druskų plovimui, o susidariusi emulsija vanduo-naftoje yra suardoma ir atskiriama elektrodehidratoriuose. Pagrindiniai proceso veiksniai: temperatūra, slėgis, elektrodehidratorių našumas, plovimui skirtas vandens bei deemulgatoriaus kiekis, elektrinio lauko stiprumas ir proceso pakopų skaičius.

AB „ORLEN LIETUVA“ žaliavinės naftos nudruskinimo ir nuvandeninimo supaprastinta schema pavaizduota 9 paveiksle.



9 pav. Technologinė nudruskinimo ir nuvandeninimo principinė schema

Žaliavinė nafta tiekama iš prekių – žaliavų cecho (PŽC) siurbliu S 101. Į šių siurblių įvado kolektorių tiekiamas: 1- deemulgatorius; 2 – vanduo iš talpos T 126; 3 - nafta, iš kurios atskirtas vanduo separatoriuose T 109. Toliau nafta dviem srautais tiekama į pirmos grupės šilumokaičius. Pirmasis naftos srautas teka šilumokaičių TK – 113, o antrasis – TK – 114 vamzdine ertme. Srautų

debitai matuojami ir registruojami atitinkamais prietaisais. Yra numatyta galimybė prieš maišytuvus I – 101 – 103 į naftos srautą tiekti 1 – 2 % NaOH tirpalą.

Iki 140 °C pašildyta nafta nukreipiama į maišytuvus I – 101 – 103, kur sumaišoma su vandeniu iš T – 127. Susidariusi emulsija „vanduo – naftoje“ tiekama į pirmosios pakopos elektrodehidratorius ED – 101 – 105. Elektrodehidratorius, esant aukštos įtampos elektriniam laukui, veikiant deemulsikliui ir temperatūrai, suardoma emulsija vanduo-naftoje.

Ne visai nuo druskų ir vandens išvalyta nafta iš elektrodehidratorių ED – 101 – 105 viršaus per maišytuvus I-104-106 nukreipiama į antrąją elektrodehidratorių pakopą ED – 106 – 110. Prieš kiekvieną elektrodehidratorių atitinkamais prietaisais matuojamas naftos srauto debitas. Po antrosios elektrodehidratorių pakopos naftoje likusių druskų kiekis turi būti ne didesnis kaip 4 mg/l, o vandens – ne daugiau kaip 0,2 % mas.

Naftos lygis dehidratoriuose kontroliuojamas atitinkamais prietaisais, kurie sujungti su blokuotėmis, atjungiančiomis įtampą elektrodams. Šios blokuotės atjungia įtampą susidarius dujinei fazei elektrodehidratoriaus viršuje. Slėgis elektrinio nuvandeninimo bloke reguliuojamas vožtuvais, kurie sumontuoti atitinkamai pirmajame ir antrajame išvalytos naftos vamzdynuose, einančiuose iš elektronuvandeninimo bloko.

Vanduo į talpą T – 126 tiekiamas iš priešgaisrinio vandens vamzdyno, o technologinis kondensatas į talpą T – 126 tiekiamas iš KT 200 sekcijos(Gilbertas 2008).

Nudruskintos naftos, pagamintos pagal technologinio reglamento reikalavimus, fizikiniai-cheminiai rodikliai turi atitikti 1 lentelėje nurodytas vertes (GOST P 51858 - 2002).

**1 lentelė.** Įmonės vidaus norma

<b>Rodiklio pavadinimas</b>	<b>Norma</b>	<b>Tyrimų metodai</b>
1	2	3
Druskų kiekis, mg/l, ne didesnis	4,0	GOST 21534 ASTM D 3230
Vandens kiekis, % masės, ne didesnis	0,2	GOST 2477

## 2.2. Chloridų kiekio nustatymas naftos produktuose

Naftoje esančios chloro druskos pablogina jos savybes. Druskos labai padidina korozijos procesą, užteršia talpas ir reaktorius. Į naftos produktus patekusios chloro druskos taipogi pavojingos, nes jų vandeniniai tirpalai ardo beveik visus metalus. Su vandeniu HCl sudaro agresyvią terpę, ardančią kuro padavimo bei variklio sistemų sienelių paviršių(Jučas. 1992).

Druskų kiekis nustatomas laikantis standarto GOST 21534-76 reikalavimų. Naudojami du analizės metodai:

- Pirmo metodo analizės principas yra mėginio praplovimas karštu vandeniu, tuo metu naftoje esančios neorganinės druskos ištirpsta vandenyje. Po to šis vanduo atskiriamas ir atliekamas titravimas naudojant  $\text{AgNO}_3$  arba  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  tirpalą.
- Antro metodo esmė yra naftos mėginio visiškai ištirpdytas organiniame tirpiklyje ir gauto tirpalo potenciometrinis titravimas.

Mes naudosime pirmą metodą dėl jo paprastumo.

Bandymo metu naudotasi šiais prietaisais bei medžiagomis:

- dalijimo piltuvėlis su maišykle (tūris 500cm<sup>3</sup>);
- pH-metras;
- natrio chloridas (GOST 4233-77);
- $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  tirpalas vandenyje (0,01N);
- distiliuotas vanduo (pH=5,4-6,6);
- deemulgatorius;
- 1,5-difenilkarbazido 1% spiritinis tirpalas;
- azoto rūgštis (GOST4461-71);

Paruošiami: 0,01N natrio chlorido tirpalas, deemulgatoriaus 2% vandeninis tirpalas. Kolboje sumaišoma 10 cm<sup>3</sup> NaCl tirpalo, 150 cm<sup>3</sup> distiliuoto vandens, 2 cm<sup>3</sup> azoto rūgšties 0,2 N tirpalo, 10 lašų difenilkarbazido tirpalo ir titruojama  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  tirpalu iki pasirodys silpna rausva spalva, neišnykstanti 1 min.

$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  titras T (mg) NaCl 1 cm<sup>3</sup> tirpale apskaičiuojamas pagal formulę:

$$T = \frac{m}{V - V_1}; \quad (1)$$

kur:

m - natrio chlorido masė tirpale paimtame titravimui, mg;

V - sunaudoto 0,01N  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  tirpalo tūris, cm<sup>3</sup>;

V<sub>1</sub> - sunaudoto 0,01N  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  tūris kontroliniame bandyme, cm<sup>3</sup>.

### **Bandymo eiga:**

Analizuojamas naftos mėginys paimamas pagal GOST 2517-85, 10 min. intensyviai maišomas purtant stiklinę, kuri turi būti užpildyta ne daugiau kaip 2/3 tūrio. Tuoj po purtymo, pipete paimamas naftos mėginys analizei pagal 2 lentelę:

**2 lentelė. Naftos mėginio kiekio parinkimas**

Natrio chlorido masinė koncentracija, mg/dm <sup>3</sup>	Naftos tūris, cm <sup>3</sup>	Naftos masė, g
iki 50	100	100,0±0,1
nuo 50 iki 100	50	50,00±0,05
nuo 100 iki 200	25	25,00 ± 0,02
Daugiau 200	10	10,00±0,01

Mėginys supilamas į dalijimo piltuvėlį su maišykle ir išmaišomas. Pripilama 100 cm<sup>3</sup> karšto distiliuoto vandens ir chloridai ekstraguojami, maišant 10 min. Jeigu atliekant ekstrakciją susidaro vandens ir naftos emulsija, pridedama 5-7 lašai deemlgatoriaus 2% tirpalo.

Po ekstrakcijos vandens sluoksnis filtruojamas per stiklinį kūgio formos piltuvėlį su popieriniu filtru į konusinę 250cm<sup>3</sup> kolbą. Dalijimo piltuvėlio turinys praplaunamas 35-40cm<sup>3</sup> karšto distiliuoto vandens ir supilamas į konusinę kolbą. Filtras praplaunamas 10-15cm<sup>3</sup> karšto distiliuoto vandens. Iš viso praplovimui sunaudojama 50cm<sup>3</sup> vandens.

Po to mėginys atšaldomas iki kambario temperatūros. Į kolbą su paruoštu ekstraktu pridedama azoto rūgšties iki pH=4 ir 10 lašų difenilkarbazido. Titruojama Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>tirpalu iki pasirodys šviesiai rausva spalva, išliekanti 1 min.

Atliekant kontrolinį bandymą į konusinę kolbą įpilama 150 cm<sup>3</sup> distiliuoto vandens, 2 cm<sup>3</sup> azoto rūgšties, 10 lašų difenilkarbazido ir titruojama 0,01 N Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>tirpalu iki pasirodys šviesiai rausva spalva.

Rezultatų skaičiavimas:

Masinis chloridų kiekis X<sub>1</sub> (miligramais natrio chlorido 1dm<sup>3</sup> naftos), apskaičiuojamas pagal formulę:

$$X_1 = \frac{(V_1 - V_2) \cdot T \cdot 1000 \cdot A}{V_3}; \quad (2)$$

kur:

V<sub>1</sub> - sunaudoto Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> tirpalo tūris, cm<sup>3</sup>;

V<sub>2</sub> - sunaudoto Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> tirpalo tūris kontroliniam bandymui, cm<sup>3</sup>;

V<sub>3</sub> - naftos tūris, paimtas analizei, cm<sup>3</sup>;

T - Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>tirpalo titras, mg natrio chlorido 1cm<sup>3</sup> tirpalo;

A - koeficientas, išreiškiantis tūrio, iki kurio buvo praskiesta nafta, santykį su tirpalo tūriu, kuris buvo paimtas iš dalijimo piltuvėlio titravimui.

Masinė chloridų dalis naftoje procentais natrio chloride (X<sub>2</sub>) apskaičiuojama pagal formulę:

$$X_2 = \frac{X_1 \cdot 100}{BC \cdot \rho} \quad (3)$$

kur:

$X_1$  - masinė chloridų koncentracija naftoje natrio chlorido miligramais ldm<sup>3</sup> naftos;

B ir C - perskaičiavimo koeficientas iš dm<sup>3</sup> į cm<sup>3</sup> (1000) ir iš gramų į miligramus (1000);

$\rho$  - naftos tankis, g/cm<sup>3</sup>.

Bandymo rezultatu imame vidutinį aritmetinį dviejų bandymų rezultata(GOST 21534-76).

### 2.3. Vandens kiekio nustatymas naftoje

Vanduo naftoje gali būti ištirpęs arba priemaišų pavidalu. Ištirpsta tik tūkstantosios vandens kiekio dalys, toks vanduo nepablogina naftos savybių. Priemaišinis vanduo pablogina naftos produktų tepimo ir antikoroazines savybes, sudaro emulsijas, pagreitina alyvų priedų irimą, padidina putojimą. Esant žemai temperatūrai gali susidaryti ledo kristalai ar kamščiai, emulsinis vanduo sumažina kuro filtrų pralaidumą. Jis sutrikdo degalų tiekimą koroduoja detales, todėl vandens kiekio žaliavinėje naftoje nustatymas yra svarbus laboratorinis bandymas (Jučas 1992).

Bandomoji medžiaga ir su vandeniu nemaišus tirpiklis kaitinami, prijungus grįžtamąjį kondensatorių. Tirpiklis distiliuojamas kartu su ėminio vandeniu. Tirpiklio ir vandens kondensatas nepertraukiamai atskiriamas gaudyklėje, vanduo nusodinamas graduotoje gaudyklės dalyje, o tirpiklis grąžinamas įdistiliatorių(ISO 3733:1999).

Bandymo metu naudotasi šiais prietaisais bei medžiagomis:

- aparatas vandens kiekio nustatymui naftos produktuose (GOST 1594-69 - 10 pav.), sudarytas iš kaitinimo kolbos, gaudyklės su 10 cm<sup>3</sup> skale, XPT tipo šaldytuvo su 300 mm ilgio apvalkalu;
- elektrinė kaitinimo plytelė;
- 100 cm<sup>3</sup> matavimo cilindras;
- acetonas (pagal GOST 2603-790).

Kaip tirpiklis naudojamas naftos distiliatas su virimo ribomis nuo 100 iki 200° C (GOST 2477-65).

Mėginio paėmimas ir paruošimas vykdomas pagal standartą GOST 2517-85. Skysto naftos produkto bandinys sumaišomas purtant buteliuke, kuris užpildytas mažiau kaip tris ketvirtadalius jo talpos. Klampūs ir parafininiai naftos produktai pašildomi iki 40 -50°C.

Distiliacinė kolba, gaudyklė ir vidinis šaldytuvo vamzdelis paeiliui praplaunami acetonu, vandeniu, distiliuotu vandeniu ir džiovinami.

Į distiliacinę kolbą įpilama 100 cm<sup>3</sup> mėginio. Po to cilindru atmatuojama ir supilama į kolbą 100 cm<sup>3</sup> tirpiklio. Maišoma iki visiško ištirpimo. Įmetami keli gabalėliai porceliano arba pemzos.

Aparatūra surenkama taip (10 pav.), kad būtų užtikrintas sujungimų hermetiškumas. Viršutinis šaldytuvo galas nesandariai užkemšamas vata.



**10pav.** Tipinė sąranka su stikliniu kondensatoriumi (Dean ir Stark aparatas)(ISO 3733:1999)

1 - kondensatorius; 2 – rinktuvas; 3 –kolba.

Darbo eiga:

Įjungiamas kaitinimas, kolbos turinys pašildomas iki virimo ir toliau šildomas taip, kad distillato kondensacijos greitis į imtuvą būtų nuo 2 iki 5 lašų per sekundę. Jei distiliacijos pabaigoje šaldytuvo vamzdyje užsilaiko vandens lašai, tai jie nuplaunami tirpikliu, didinant virimo intensyvumą.

Distiliacija baigiama, kai tik vandens kiekis gaudyklėje nebedidės ir viršutinis tirpiklio sluoksnis taps skaidrus. Kaitinimo laikas turi būti 30 - 60 min. Kolbai atvėsus aparatas išardomas, o vandens lašai nuo gaudyklės sienelių nubraukiami stikline lazdele.

Užrašomas vandens kiekis gaudyklėje(GOST 2477-65).

Rezultatų apskaičiavimas:

Masinės (X) arba tūrinės ( $X_1$ ) vandens dalys procentais paskaičiuojamos pagal formules:

$$X = \frac{V_0}{m} \cdot 100; \text{ arba } X_1 = \frac{V_0}{V} \cdot 100 \quad (4)$$

.  $V_0$  – vandens tūris gaudyklėje,  $\text{cm}^3$ ;

m – mėginio masė;

V – mėginio tūris,  $\text{cm}^3$

*Pastaba:*

- vandens tankis prie kambario temperatūros  $1 \text{ g/ cm}^3$ ;
- skaitinė vandens tūrio reikšmė –  $\text{cm}^3$ ;
- masės skaitinė reikšmė - g;
- kai turime naftos produkto masę ( $100 \pm 0.1$ ) g vietoj masinės vandens dalies imamas vandens tūris , susidaręs gaudyklėje,  $\text{cm}^3$ .

Bandymo rezultatu imame dviejų bandymų rezultatų aritmetinį vidurkį. Jei vandens yra  $0.03 \text{ cm}^3$  ir mažiau, tai laikoma pėdsaku. Vandens nebuvimu laikome tada, kai gaudyklėje nematoma vandens lašelių.

#### 2.4. Chloro druskų kiekio nustatymas nuotekose

Chloridų koncentracijai nustatytui vandenyje vadovaujamosi normatyviniu dokumentu LAND 63 – 2004. Šiame aplinkos apsaugos normatyviniame dokumente aprašytas ištirpusių chloridų koncentracijos nustatymas vandenyje titravimo metodu. Metodas taikomas tiesioginiam ištirpusių chloridų nustatymui gruntiniame, geriamajame, paviršiniame vandenyje ir nuotekose. Šis aplinkos apsaugos normatyvinis dokumentas parengtas vadovaujantis standartu: LST ISO 9297:1998. “Vandens kokybė. Chloridų kiekio nustatymas. Titravimas sidabro nitratu, vartojant chromato indikatorius (Moro metodas)”.

Metodo principas.

Chloridai reaguoja su sidabro jonais, sudarydami netirpų sidabro chloridą, kuris kiekybiškai iškrenta į nuosėdas. Įpylus nedidelį sidabro jonų perteklių, esant chromato jonams, kurie buvo pridėti kaip indikatorius, susidaro raudonai rudos sidabro chromato nuosėdos. Ši reakcija yra naudojama baigmės taško nustatymui. Titravimo metu pH turi būti palaikomas nuo 5 iki 9,5, kad būtų tinkamos sąlygos nusodinimui (LAND 63 - 2004).

Tyrimo eiga.

Analizei naudoti tik pripažinto analizinio grynumo reagentus ir tik distiliuotą arba tokio pat grynumo analizės vandenį.

Pipete paimti 100 ml arba mažesnę mėginio tūrį, praskiestą iki 100 ml vandeniu (tūris  $V_a$ ) ir supilti į balto porceliano indą arba konusinę kolbą ar stiklinę, pastatytą ant balto pagrindo. Jeigu mėginio pH yra už intervalo nuo 5 iki 9,5 ribų, pH reikia sureguliuoti atitinkamai azoto rūgšties arba natrio hidroksido tirpalu ir užrašyti reikalingą tūrį. Jeigu mėginyje esanti amonio jonų koncentracija viršija 10 mg/l, sureguliuoti pH tarp 6,5 ir 7,0. Jeigu pH yra mažesnis už 5, pH sureguliuojimui geriau naudoti kalcio karbonatą arba natrio hidrokarbonatą. Tai pagerins ir buferinę talpą. Pridėtas kiekis turi būti parinktas taip, kad karbonato perteklius liktų mėginyje ir po titravimo (LAND 63 - 2004).

Įpilti 1,0 ml kalio chromato indikatorinio tirpalo. Mėginį titruoti, lašinant sidabro nitrato tirpalą, kol tirpalo spalva pradės keistis į raudonai rudą (tūris  $V_s$ ). Pridėjus vieną lašą natrio chlorido tirpalo, spalva turi išnykti. Panaudoti nutitruotą mėginį kitų titravimų baigmės taškui palyginti. Jeigu titravimui sunaudotas tūris viršija 25 ml, tyrimą reikia pakartoti, naudojant didesnės talpos biuretę arba mažesnę tiriamosios dalos tūrį.

## Rezultatų apskaičiavimas

Chloridų kiekį,  $\rho_{Cl}$ , miligramais litre, apskaičiuoti pagal formulę (LAND 63 - 2004):

$$\rho_{Cl} = \frac{(V_s - V_b) \times c \times f}{V_a}; \quad (5)$$

čia:

$\rho_{Cl}$ - chloridų koncentracija, mg/dm<sup>3</sup>;

$V_a$ - tiriamo mėginio tūris, ml;

$V_b$ - sidabro nitrato tirpalo tūris, sunaudotas tuščio mėginio titravimui, ml;

$V_s$ - sidabro nitrato tirpalo tūris, sunaudotas tiriamo mėginio titravimui, ml;

$c$ - tikroji sidabro nitrato koncentracija, išreikšta AgNO<sub>3</sub> mol/l;

$f$ - perskaičiavimo koeficientas,  $f = 35\,453$  mg/mol.

### 3. TYRIMO REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

#### 3.1. Vandens ir druskų kiekio naftoje analizė

AB "ORLEN Lietuva" kokybės tyrimų centro laboratorijoje vandens ir chloro druskų kiekių analizės atliekamos pagal GOST 2477-65 "Nafta ir naftos produktai. Vandens kiekio nustatymas distiliavimo metodu" ir pagal GOST 21534-76 „Nafta. Chloro druskų kiekio nustatymas“. Žaliavinės naftos vandens ir chloro druskų kiekių tyrimo rezultatai, mėginius paimant iš vamzdyno, kuriuo nafta tiekama į elektrodhidratorių bloką, pateikiami 3, 4 lentelėse.

**3 lentelė.** Vandens ir chloro druskų kiekis žaliavinėje naftoje 2008 metais

Data	1 mėn.	2 mėn.	3 mėn.	4 mėn.	5 mėn.	6 mėn.	7 mėn.	8 mėn.	9 mėn.	10 mėn.
Vandens kiekis, % mas.	0.09	0.27	0.5	0.08	0.12	0.08	0.14	0.2	0.06	0.08
Chloro druskų kiekis, g/m <sup>3</sup>	10.7	18.7	12.84	8.18	16	9.9	9.65	29.21	13.41	12.77

Iš 3 lentelės matome, kad 2008 metais vandens kiekis svyravo nuo 0.06 iki 0.5 % mas., o chloro druskų kiekis nuo 9.65 iki 29.21 g/m<sup>3</sup>. Didžiausias vandens kiekis nustatytas kovo mėnesį (0.5 % mas.), o chloro druskų kiekis – rugpjūčio mėnesį (29.21 g/m<sup>3</sup>).

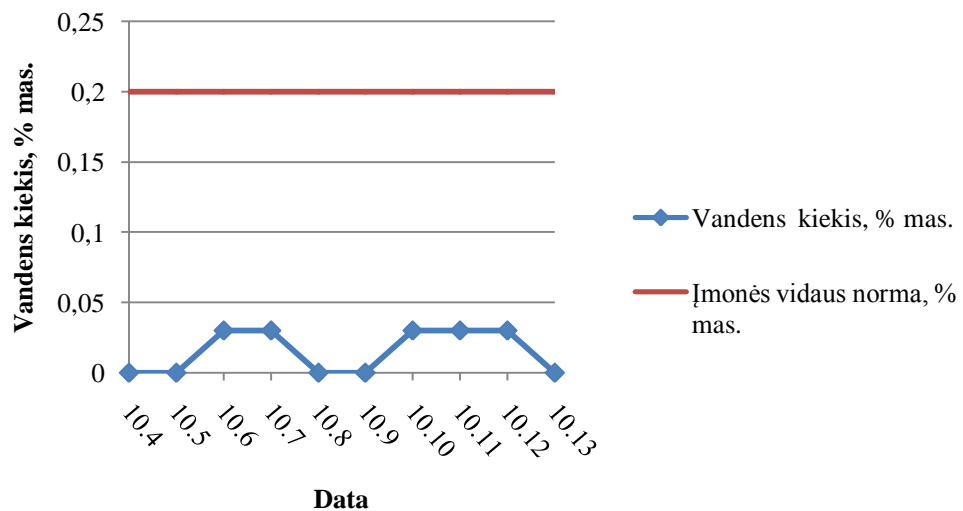
**4 lentelė.** Vandens ir chloro druskų kiekis žaliavinėje naftoje 2009 metais

Data	1/27	2/03	2/10	2/17	2/24	3/03	3/10	3/17	3/24	3/31
Vandens kiekis,	0.06	0.06	0.12	0.06	0.03	0.03	0.03	0.12	0.03	0.03
Chloro druskų kiekis, g/m <sup>3</sup>	16.69	21.25	20.55	33.01	19.73	15.02	28.26	43.46	25.57	46.02

Iš 4 lentelės matome, kad 2009 metais nustatytas vandens kiekis žaliavinėje naftoje svyravo nežymiai (nuo 0.03 iki 0.12% mas.), o nustatyti chloro druskų kiekiai buvo didesni nei 2008 metais. Didžiausias nustatytas druskingumas buvo 46.02 g/m<sup>3</sup>, o tai yra 1,6 karto daugiau negu nustatytas didžiausias druskingumas 2008 metais.

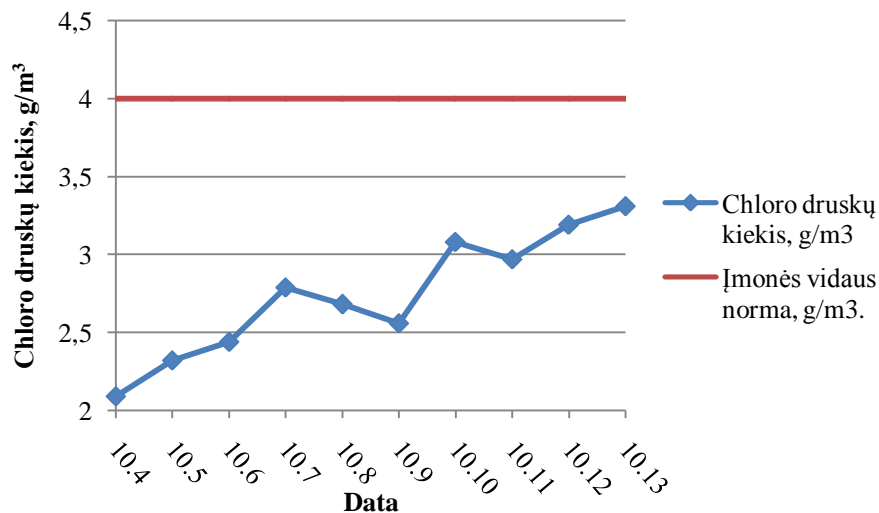
Lyginant 3 ir 4 lentelėse pateiktus duomenis pastebėta, kad nustatytas vandens kiekis žaliavinėje naftoje 2009 metais buvo mažesnis nei 2008 metais, o chloro druskų kiekis buvo žymiai didesnis. Pastebėta, kad chloro druskų kiekis žaliavinėje naftoje nepriklauso nuo vandens kiekio, esant 0.03 % mas. vandens kiekiui, druskingumas skirtinguose mėginiuose kinta nuo 15.02 iki 46.02 g/m<sup>3</sup>.

Vandens ir chloro druskų kiekiai naftoje po ЭЛОУ įrenginių 2008 metais pateikiami 11 ir 12 paveiksluose ir lentelėse 1 priede.



**11 pav.** Vandens kiekis išvalytoje naftoje 2008 metais

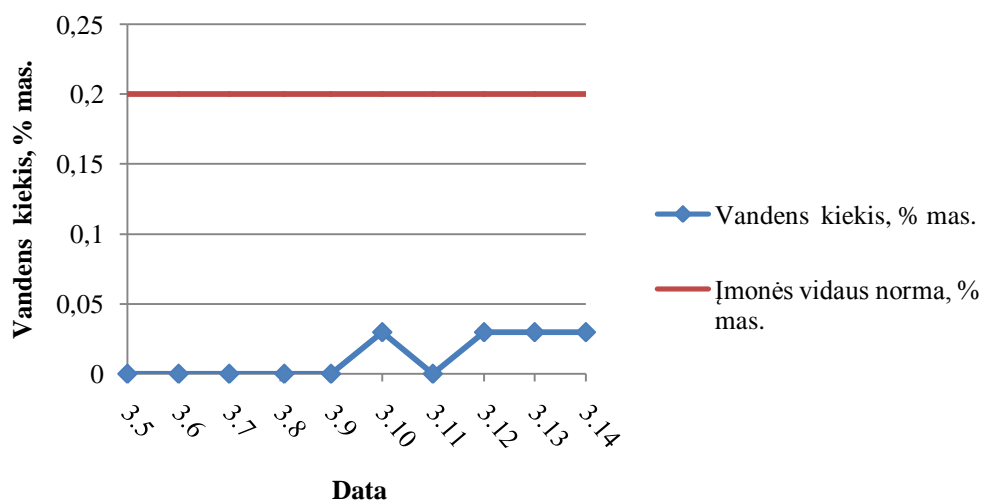
Nagrinėjant 11 paveikslą matome, kad vandens kiekis nuvandenintoje naftoje yra labai mažas, nesiekia 0.05 % mas., o tai yra 6,6 karto mažiau nei įmonės nustatyta vidaus norma (0.2 % mas.). Nuvandeninimo efektyvumas yra labai didelis, nes net 5-iuose iš 10 tirtų mėginių nustatytas vandens kiekis buvo 0 % mas.



**12 pav.** Chloro druskų kiekis išvalytoje naftoje 2008 metais

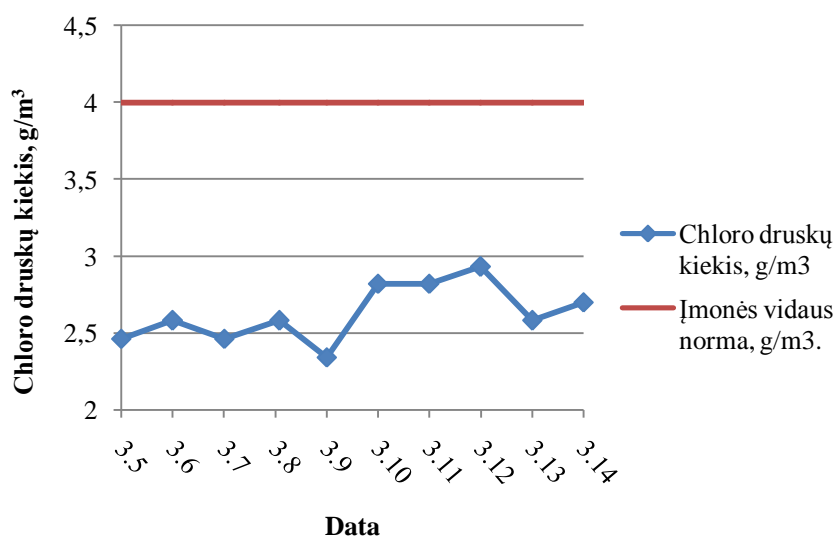
Iš 12 paveiksle pateiktų duomenų matome, kad chloro druskų kiekis tiriamu laikotarpiu didėja nuo 2.09 iki 3.31 g/m<sup>3</sup>. Pastebėta, kad nors ir druskingumas išvalytoje naftoje didėja, tačiau neviršija įmonės nustatytos 4 g/m<sup>3</sup> vidaus normos.

Vandens ir chloro druskų kiekiai naftoje po nuvandeninimo ir nudruskinimo įrenginių 2009 metais pateikiami 13 ir 14 paveiksluose ir lentelėse 1 priede.



**13 pav.** Vandens kiekis išvalytoje naftoje 2009 metais

Nagrinėjant 13 paveikslą pastebėta, kad tyrimo laikotarpio pradžioje nustatytas 0 % mas. vandens kiekis išvalytoje naftoje, o vėliau vandens kiekis nežymiai padidėjo (0.03 % mas.). Matome, kad tyrimo laikotarpiu visose mėginiuose vandens kiekis neviršijo įmonės nustatytos 0.2% mas. normos, kaip ir 2008 metų rezultatai 9 paveiksle.



**14 pav.** Chloro druskų kiekis išvalytoje naftoje 2009 metais

Iš 14 paveiksle pateiktų duomenų matome, kad išvalytos naftos druskingumas tiriamu laikotarpiu svyruoja nuo 2.34 iki 2.93 g/m<sup>3</sup>, ir didžiausias nustatytas kiekis neviršija įmonės vidaus normos, o yra net 1,4 karto mažesnis nei yra nustatyta.

Apibendrinat tiriamo laikotarpio nuvaldytos ir nuduruskintos naftos tyrimų rezultatus pastebeta, kad ЭЛОУ įrenginių efektyvumas yra labai didelis, po apdirbimo naftoje nustatyti vandens ir chloro druskų kiekiai neviršija įmonės normų ir yra net žymiai mažesni.

### 3.2. Technologinės linijos tobulinimas

Nors AB „ORLEN Lietuva“ naftos nudruskinimo ir nuvandeninimo technologinė linija pasižymi dideliu proceso efektyvumu, tačiau joje yra neracionaliai išnaudojami šiluminiai resursai. Kad racionaliau išnaudoti šilumą reikia esamą ЭЛОУ bloką modernizuoti. Siūlome į šio bloko technologinę liniją įdiegti papildomą šilumokaitį, kaip parodyta 15 paveiksle. Iš paveiksle pateiktos schemos matosi, kad parinkus šilumokaičiui tinkamą vietą į jį galima nukreipti druskingas nuotekas iš pirmosios elektrodehidratorių pakopos ir technologinį kondensatą iš KT sekcijos, antrajai elektrodehidratorių pakopai. Kadangi druskingos nuotekos yra žymiai karštesnės už kondensatą, jos bus šildantysis agentas, o kondensatas šildomasis.

Tam, kad parinkti reikiamų technologinių ir konstrukcinių parametrų šilumokaitį atliekame šiuos šilumonius, konstrukcinius ir hidraulinius skaičiavimus:

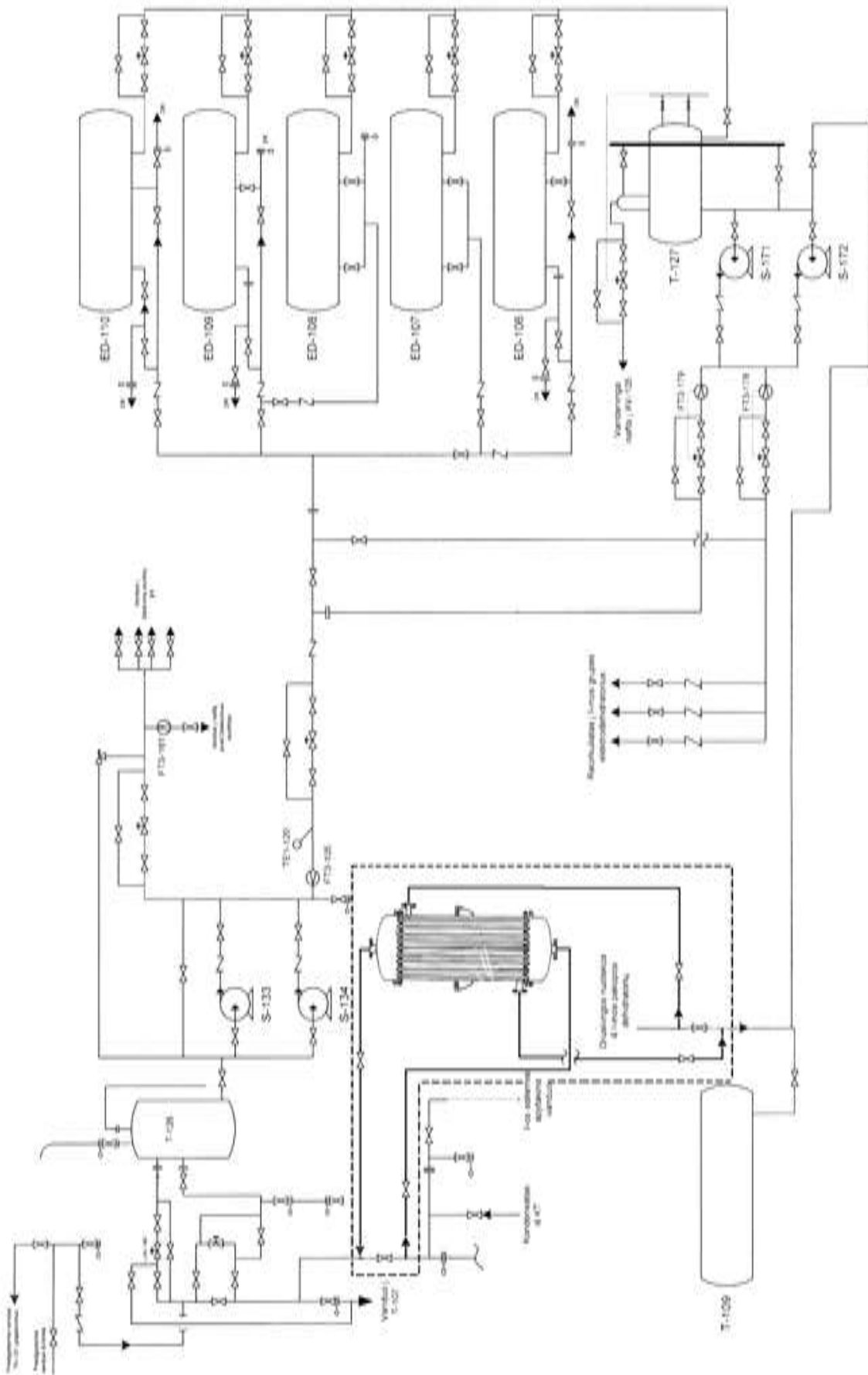
#### 3.2.1. Šiluminiai skaičiavimai

Pradiniai duomenys reikalingi šilumokaičio skaičiavimui pateikiami 5 lentelėje (duomenys paimti iš įmonės AB „ORLEN Lietuva“). Agentas tarpvamzdinėje dalyje šiuo atveju yra druskingos nuotekos, o agentas vamzdžiuose technologinis kondensatas.

**5 lentelė.** Pradiniai duomenys

Parametrai	Matavimo vienetai	Agentas vamzdžiuose		Agentas tarpvamzdinėje ertmėje	
		simbolis	reikšmė	simbolis	reikšmė
Agento pavadinimas		skystis		skystis	
Debitas (sąnaudos)	kg/s	$G_1$	13	$G_2$	14,2
Temperatūra agentui įtekant į aparatą	°C	$t_1'$	74	$t_2'$	130
Temperatūra agentui ištekant iš aparato	°C	$t_1''$	95	$t_2''$	110,72
Tankis	kg/m <sup>3</sup>	$\rho_1$	1000	$\rho_2$	1000,5
Specifinė šiluma	J/(kg*K)	$c_1$	4200	$c_2$	4188

Pagal šilumos balanso lygtis nustatomas aparato šilumos našumas, šilumnešių debitai ir jų temperatūros, prieš aparatą ir už jo. Šiluminius skaičiavimus atliksime naudodami Reklaičio (1984), Hosseini (2007) ir Павлов (1987) metodikas. Kai abu šilumnešiai yra skystieji šilumos balanso lygtis išreiškiama:



**15 pav.** Modernizēta tehnoloģiskā shēma  
 --- tehnoloģiskās shēmas modernizācijas zona

$$Q = G_1 \cdot c_1 \cdot (t_1' - t_2'') = G_2 \cdot c_2 \cdot (t_2'' - t_1') \quad (6)$$

kur:

Q – aparato šilumos našumas, W;

G<sub>1</sub> ir G<sub>2</sub> – šildančio ir šildomo šilumnešių debitai, kg/s;

c<sub>1</sub> ir c<sub>2</sub> – šildančio ir šildomo šilumnešių specifinė šiluma, J/(kg · °C);

t<sub>1</sub>' ir t<sub>2</sub>' – šildančio ir šildomo šilumnešių temperatūros prieš įtekant į aparatą, °C;

t<sub>1</sub>'' ir t<sub>2</sub>'' – šildančio ir šildomo šilumnešių temperatūros ištekant iš aparato, °C.

$$Q = 13 \cdot 4200 \cdot (95 - 74) = 14,2 \cdot 4188 \cdot (130 - 110,72) = 1146600 \text{ W}$$

Vidutinės temperatūros skirtumo nustatymas.

Prieš srovę tekančių abiejų šilumnešių temperatūros išilgai šilumos pernašos mažėja, todėl vidutinis temperatūrų skirtumas:

$$\Delta t = \frac{\Delta t' - \Delta t''}{\ln \frac{\Delta t'}{\Delta t''}} \quad (7)$$

kur:

Δt' – šildančio šilumnešio temperatūrų vidurkis, °C;

Δt'' – šildomo šilumnešio temperatūrų vidurkis, °C.

$$\Delta t = \frac{56 - 15,72}{\ln \frac{56}{15,72}} = 31,71^\circ \text{C}$$

Aparato šildomojo paviršiaus plotas:

$$F = \frac{Q}{\Delta t \cdot k} \quad (8)$$

kur:

Q - aparato šilumos našumas, W;

Δt – vidutinis temperatūrų skirtumas, °C;

k – šilumos perdavimo koeficientas, W(m<sup>2</sup> · K).

$$F = \frac{1146600}{31,71 \cdot 850} = 42,54 \text{ m}^2$$

Apskaičiavę aparato šildomo paviršiaus plotą iš standarto GOST 15118-79 parenkame pagrindinius šilumokaičio parametrus reikalingus konstrukciniams skaičiavimams.

### 3.2.2. Konstrukciniai skaičiavimai

Konstrukciniu skaičiavimu siekiama nustatyti aparato ir jo detalių svarbiausius matmenis: apvalkalo skersmenį, vamzdžių skaičių ir jų ilgį, ėjų skaičių ir kt. Šiuos parametrus apskaičiuosime naudodami Balandžio (2007a) Дытнерского (1983) metodikas. Šiuo atveju turi būti žinomi abiejų fluidų debitai, tekėjimo greičiai, šildomojo paviršiaus dydis, temperatūra, vamzdžių skersmenys.

Pirmiausia skaičiuojama ta aparato dalis, kuri liečiasi su šildomuoju fluidu. Žinant debitą  $G_1$ , apskaičiuojamas tekamasis skerspjūvio plotas:

$$f_1 = \frac{V_1}{w_1} = \frac{G_1}{\rho_1 \cdot w_1}; (9)$$

kur:

$f_1$  - tekamasis skerspjūvio plotas,  $m^2$ ;

$V_1$  - per sekundę pratekančio fluido tūris,  $m^3/s$ ;

$w_1$  - fluido greitis,  $m/s$ ;

$\rho$ - vidutinis fluido tankis,  $kg/m^3$ .

$$f_1 = \frac{13}{1000 \cdot 0,82} = 0,017 \text{ m}^2$$

Vienos ėjos vamzdžių skaičių  $z_1$  galima nustatyti iš lygties:

$$f_1 = \frac{\pi \cdot d_1^2}{4} \cdot z_1; (10) \text{ Iš jos išsireiškiame } z_1:$$

$$z_1 = \frac{4 \cdot f_1}{\pi \cdot d_1^2}; (11)$$

kur:

$z_1$  – vienos ėjos vamzdžių skaičius;

$d_1$  – vidinis vamzdžių skersmuo,  $m$ .

$$z_1 = \frac{4 \cdot 0,0017}{3,14 \cdot 0,016^2} = 85,$$

Šildomojo paviršiaus plotas apskaičiuojamas pagal lygtį:

$$F_1 = \pi \cdot d_s \cdot L_1 \cdot z_1; (12)$$

kur:

$F$  - šildomojo paviršiaus plotas,  $m$ ;

$d_s$ - skaičiuojamasis vamzdžių skersmuo,  $m$ ; jeigu  $\alpha_1 \approx \alpha_2$ , tai  $d_s = 0,5 \cdot (d_1 + d_2)$ ,  $d_1$  ir  $d_2$  - vamzdžio išorinis ir vidinis skersmenys,  $m$ ;

Iš čia vamzdžių ilgis:

$$L_1 = \frac{F}{\pi \cdot d_s \cdot z_1}; (13)$$

$$L_1 = \frac{42,54}{3,14 \cdot 0,018 \cdot 85} = 8$$

Paprastai šilumokaičiuose naudojami 3...4 m ilgio vamzdžiai. Jeigu skaičiuojant  $L_1$  gaunamas didesnis, reikia didinti vamzdžių skersmenį arba ėjų skaičių. Tik esant dideliems šildomiesiems paviršiams ( $F > 300m$ ), vamzdžius galima imti 6...7 m ilgio.

Žinant standarto leidžiamą vamzdžių pluošto ilgį, galima nustatyti ėjų skaičių:

$$e_1 = \frac{L_1}{L}; \quad (14)$$

kur:

$L$  – standarto leidžiamas vamzdžio ilgis, m.

$$e_1 = \frac{8}{4} = 2$$

Bendras vamzdžių skaičius aparate:

$$z = e_1 \cdot z_1 \quad (15)$$

$$z = 2 \cdot 83 = 170$$

Nustačius vamzdžių skaičių, sprendžiama, kaip jie turi būti išdėstyti. Vamzdžiai rėtinėje plokštėje įtvirtinami taip, kad įrenginys būtų kiek galima kompaktiškesnis, t. y. mažiausias būtų rėtinės plokštės ir apvalkalo skersmuo ir kuo mažesnis tarpvamzdinės ertmės skerspjūvio plotas. Mažinant šį skerspjūvį, didėja fluido greitis, o kartu ir šilumos perdavimo koeficientas  $k$ .

Kita vertus, rėtinė plokštė turi būti pakankamai stipri, kad joje būtų galima sandariai įtvirtinti vamzdžius. Taip pat reikia siekti, kad aparatą būtų patogū gaminti ir remontuoti.

Tenkinant šiuos reikalavimus, vamzdžiai dėstomi bendraašių taisyklingų daugiakampių arba apskritimų periferijose. Dažniausiai naudojamas pirmasis būdas. Paprastai vamzdžiai sudaro taisyklingus šešiakampius. Šiuo atveju vamzdžių skaičius

$$z = 3a - (a-1) + 1, \quad (16)$$

kur  $a$  - didžiausio šešiakampio kraštinėje esančių vamzdžių skaičius:

$$a = \frac{3 \pm \sqrt{3^2 + 4 \cdot 3(170-1)}}{6} = 8$$

arba

$$z = \frac{3}{4} \cdot (b^2 - 1) + 1; \quad (17)$$

čia:

$b$  – didžiausio šešakampio įstrižainėje esančių vamzdžių skaičius.

$$b = \sqrt{\frac{170-0.25}{0.75}} = 15$$

Apvaskalo skersmuo D (vidinis) nustatomas pagal formulę:

$$D = 0,635 \cdot \beta \cdot \sqrt{\frac{F \cdot d_2}{L \cdot \varphi}}; \quad (18)$$

čia:

$\beta$  – koeficientas kurio reikšmė lygi 1,23;

$\varphi$  – rėtinės plokštės pripildymo koeficientas lygus 0,8;

F – šildomo paviršiaus plotas, m;

$d_2$  – vamzdžio išorinis skersmuo, m;

L – standarto leidžiamas vamzdžio ilgis, m.

$$D = 0,635 \cdot 1,23 \cdot \sqrt{\frac{42,54 \cdot 0,02}{4 \cdot 0,8}} = 0,4 \text{ (m)}$$

Tarpvamzdinės dalies skaičiavimas.

Jeigu fluido fazinė būsena nesikeičia, tai jam tekėti reikalingas plotas randamas taip:

$$f_2 = \frac{V_2}{w_2} = \frac{G_2}{\rho_2 \cdot w_2}; \quad (19)$$

čia:

$f_2$  — vienos ėjos skerspjūvio plotas, m<sup>2</sup>;

$G_2$  — šildomojo fluido debitas, kg/s;

$w_2$  - fluido greitis, m/s;

$\rho_2$  - vidutinis fluido tankis, kg/m<sup>3</sup>;

V - per sekundę pratekančio fluido tūris, m<sup>3</sup>/s.

$$f_2 = \frac{14,2}{1000 \cdot 0,84} = 0,17 \text{ (m}^2\text{)};$$

Šilumokaičiuose srautui tekant skersai vamzdžių, pripildymo koeficientas  $x_{sk} = 0,75 \dots 0,8$ .

Ėjų skaičius tarpvamzdinėje ertmėje.

Ėjų skaičių  $e_2$  galima nustatyti iš sąlygos:

$$f_2 = \frac{V_2}{w_2} = \frac{\pi \cdot D^2}{4 \cdot e_2} \cdot (1 - x_{sk}) \quad (20) \quad \text{Iš čia}$$

$$e_2 = \frac{\pi \cdot D^2}{4 \cdot f_2} \cdot (1 - x_{sk}) \quad (21)$$

$$e_2 = \frac{3,14 \cdot (0,4)^2}{4 \cdot 0,017} \cdot (1 - 0,75) = 1,8$$

Kad būtų patogiau aparatą prijungti prie vamzdžių,  $e_2$  paprastai esti lyginis skaičius, dėl šios sąlygos priimame kad  $e_2 = 2$ .

### 3.2.3. Hidrauliniai skaičiavimai

Atliekant hidraulinius skaičiavimus pagal Balandžio (2007b) nustatomas šilumokaičio hidraulinis pasipriešinimas  $\Delta p$ , kuris susidaro fluidui tekant aparatu. Nuo šio pasipriešinimo priklauso energijos, užtikrinančios fluido tekėjimą aparate, sąnaudos. Hidraulinis pasipriešinimas  $\Delta p$  mažėja, mažėjant greičiui, bet kartu mažėja ir šilumos perdavimo koeficientas. Taigi tam pačiam šilumos kiekiui perduoti reikės didesnio šilumokaičio paviršiaus. Todėl greitis parenkamas atsižvelgiant į optimalias darbo sąlygas, nuo kurių priklauso aparato savikaina ir eksploatacinės energijos sąnaudos.

$\Delta p$  apskaičiuojamas pagal formulę:

$$\Delta p = \frac{\zeta \cdot \rho \cdot w^2}{2}; \quad (22)$$

kur:

$\zeta$  – trinties koeficientas;

$\rho$  – tankis,  $\text{kg/m}^3$ ;

$w$  - fluido greitis,  $\text{m/s}$ .

Apskaičiuosime  $\Delta p$  agento tekančio tarpvamzidinėje ertmeje, tai yra druskingų nuotekų.

$$\Delta p_n = \frac{0,75 \cdot 1000,5 \cdot (0,84)^2}{2} = 264,7 (\text{Pa})$$

Taip pat apskaičiuosime hidraulinį pasipriešinimą technologinio kondensato, kuris teka šilumokaičio vamzdeliuose:

$$\Delta p_k = \frac{0,75 \cdot 1000 \cdot (0,82)^2}{2} = 252,2 (\text{Pa})$$

Atlikus šiluminius, konstrukcinius ir hidraulinius skaičiavimus, gauti vamzdinio korpusinio šilumokaičio parametrai pateikiami 6 lentelėje. Iš žinyno (Дытнерского 1983), pagal

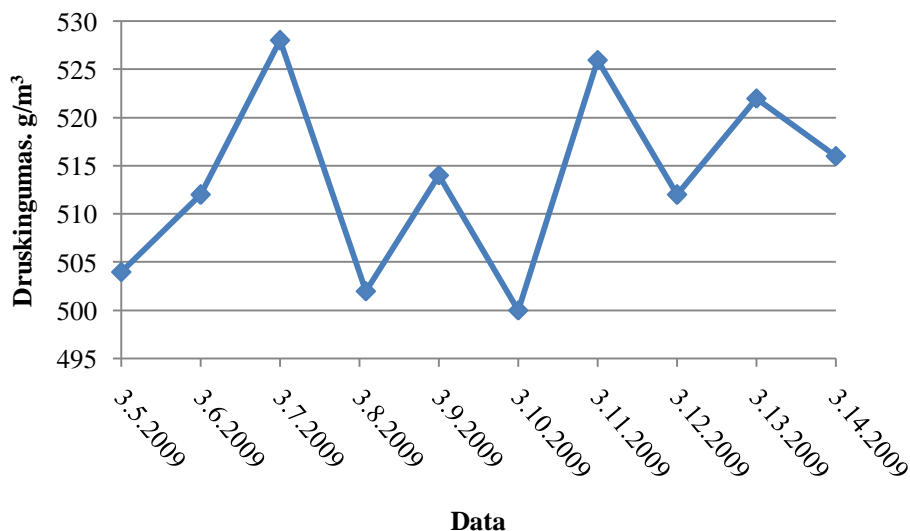
standarto GOST 15118-79 reikalavimus, parenkamas optimaliausias šilumokaitis, tinkantis žaliavinės naftos paruošimo linijos modernizavimui.

**6 lentelė.** Pagrindiniai apskaičiuoto šilumokaičio parametrai

Pavadinimas	Simbolis	Matavimo vienetas	Apskaičiuotos reikšmės	Standartinės reikšmės
Vamzdžių sk. ilgiausioje įstrižainėje	a		8	-
Vamzdžių sk. ilgiausioje kraštinėje	b		15	-
Vamzdžių sk 1-oje ėjoje	$z_1$		85	-
Vamzdžių sk rėtinėje plokštėje	z		170	166
Ėjų sk. tarp vamzdžių	$e_2$		2	-
Ėjų sk. vamzdžiuose	$e_1$		2	2
Vidinis korpuso skeramuo	D	m	0,4	0,4
Vamdžiuose tekamasis skerspjūvio plotas	$f_1$	$m^2$	0,017	0,017
Tarpvamzdinis tekamasis skerspjūvio plotas	$f_2$	$m^2$	0,017	0,017
Srauto greitis vamzdžiuose	$w_1$	m/s	0,82	-
Srauto greitis tarpvamzdinėje erdvėje	$w_2$	m/s	0,84	-
Aparato šilumos našumas	Q	W	1146600	-
Šilumos perdavimo paviršius	F	$m^2$	42,54	42
Vamzdžių ilgis	L	m	4	4
Hidraulinis pasipriešinimas nuotekų	$\Delta p_n$	Pa	264,7	
Hidraulinis pasipriešinimas kondensato	$\Delta p_k$	Pa	252,2	

### 3.3. Druskingų nuotekų įtaka šilumokaičiui

Kaip jau buvo minėta per šilumokaitį tekės druskingos nuotekos kurios šildys technologinį kondensatą. Kadangi nuotekų druskingumas yra pakankamai didelis (matomas 16 paveiksle), ant šilumokaičio sienelių gali pradėti kauptis druskų nuosėdos. Dėl nuosėdų kaupimosi sumažės šilumokaičio efektyvumas ir eksploatacinis laikas, nes susikaupusios druskų nuosėdos mažins šilumos perdavimo koeficientą ir paspartis įrenginio koroziją.



**16 pav.** Nuotekų druskingumas

16 paveiksle matome, kad druskingumas nuotekose nebūna pastovus. Tiriamu laikotarpiu druskingumas svyravo nuo  $500 \text{ g/m}^3$  iki  $528 \text{ g/m}^3$ , vidutinis buvo  $513 \text{ g/m}^3$ . Didžiausias druskingumas buvo kovo mėnesio 7 ir 11 dienomis (atitinkamai  $528 \text{ g/m}^3$  ir  $526 \text{ g/m}^3$ ), mažiausias kovo 8 ir 10 dienomis (atitinkamai  $502 \text{ g/m}^3$  ir  $500 \text{ g/m}^3$ ). Pastebėta, kad nors ir druskingumas nebuvo pastovus, tačiau svyravimo diapazonas buvo pakankamai siauras.

Siekiant, užtikrinti efektyvų ir ilgą eksploatacinį šilumokaičio darbą, pasiūlisime į nuotekas įvesti inhibitorių kurio paskirtis būtų mažinti šilumokaičio koroziją ir nuosėdų susidarymą.

### 3.4. Šiluminės įrangos eksploatacinio patikimumo didinimas

Vienas iš efektyviausių būdų apsaugoti plieną nuo korozijos yra jo papildomas pasyvavimas formavimas apsauginės plėvelės (Rezinskich *et al.* 2000). Plienas 08X18H10T pasižymintis savo geru atsparumu korozijai yra dažnai naudojamas įvairiuose šilumos mainų įrenginiuose ir chemijos pramonėje. Mažai legiruotas plienas 15X1M1Φ plačiai naudojamas energijos pramonėje ypač katilams gaminti, nes jo aukštas atsparumas temperatūrai ir slėgiui (Salvago *et al.* 2002).

Prancūzijos kompanija „Rohm and Haas“, gaminančia stambiamolekulius aminos, kurie gerai tirpsta organiniuose tirpikliuose, bet netirpsta vandenyje, pasiūlė juos panaudoti vandeninių emulsijų gamybai. Sukurtos emulsijos taikomos vandens pašildymo ir aukštesnių parametrų vandens ir garo katiluose bei vamzdynų apsaugai nuo korozijos ir nuosėdų susidarymo. Iš nerūdijančio 08X18H10T ir mažai legiruoto plieno 15X1M1Φ buvo sukurtas katilas ir atlikti bandymai (Minkevičius *et al.* 2003).

Lenkijos Stambiamolekulių junginių sintezės instituto BLACHOWNIA mokslininkams pavyko pagaminti termostabilių aminų „Primene JM-T“, pasižyminčių antikorozinėmis savybėmis, įvairios koncentracijos emulsijas (pavadintos komerciniu KOTAMINA vardu), kurias galima naudoti plienų apsaugai nuo korozijos vandeninėse terpėse.

Aminai „Primene JM-T“ pasižymi unikaliomis savybėmis, kurias sąlygoja ypatinga medžiagos molekulės struktūra: amino grupė prisijungusi prie tretinio anglies atomo, kurį supa šakotos struktūros alkilo grupės. „Primene JM-T“ sudaro C<sub>16</sub>-C<sub>20</sub> anglies atomų molekulėje turinčių aminų mišinys, pasižymintis bazinėmis savybėmis. Naudojant daugiafunkcines aminų emulsijas sumažėja nuosėdų išsiskyrimas, sulėtėja katilų ir vamzdynų korozija ir erozija. KOTAMINA emulsijos yra atsparios aukštai temperatūrai, oksidacijai ir turi geras antikorozines savybes (Levinskas, 2003).

Ištirta stambiamolekulių aminų emulsijų KOTAMINA JM-T/CD, KOTAMINA C ir KOTAMINA P/2A įtaka katilų ir vamzdynų plienų korozijos greičiui. buvo nustatyta, kad efektyviausia katilų vandens cheminio apdorojimo emulsija yra KOTAMINA JM-T/CD, todėl tolesniems tyrimams pasirinkta būtent ši medžiaga. Lenkijos mokslininkai optimizavo šioje emulsijoje veikliosios medžiagos koncentraciją ir suteikė jai pavadinimą KOTAMINA Plus (Minkevičius *et al.* 2003).

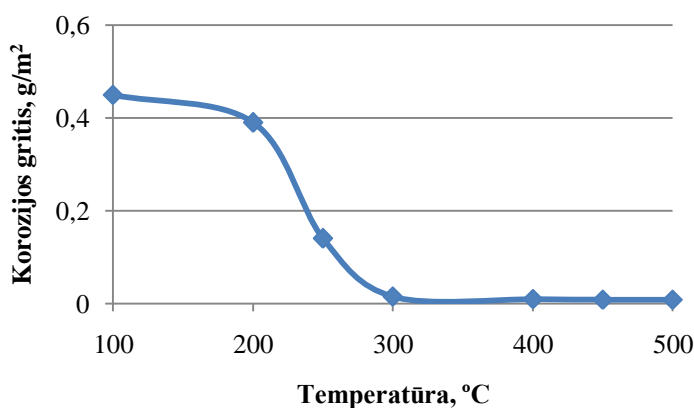
Lietuvos energetikos instituto Medžiagų tyrimų ir bandymų laboratorijoje dr. Rimantas Levinskas (2003) ištyrė plieno 15X1M1Φ bandinius vandens su KOTAMINA Plus! emulsijos priedu 100–500°C temperatūros garuose. Nustatyta, kad tokiomis sąlygomis KOTAMINA Plus! veiklioji medžiaga – korozijos inhibitorius – adsorbuojama ant plieno paviršiaus ir susidaro apsauginė plėvelė. 7 lentelėje pateikti duomenys nurodo pasyvios būsenos ribas, kurios 200°C temperatūroje yra nuo –0,200 iki +0,400 V, o 500°C temperatūroje jos išsiplečia net nuo –0,130 iki +0,800 V. Taigi kuo platesnės plieno paviršiaus pasyvios būsenos ribos, tuo jis atsparesnis korozijai. Apskaičiuota, kad,

priklausomai nuo eksperimentinės terpės temperatūros, plieno 15X1M1Φ apsaugos laipsnis  $\alpha$  kinta nuo 49 iki 85 %.

**7lentelė.** Kotamina plus! emulsijos garų temperatūros įtaka plieno 15X1M1Φ stacionaraus potencialo ir pasyvios būsenos ribų kitimui

Garų temperatūra, °C	$\phi_s$ , V	Pasyvios būsenos ribos, V
Kontrolinis	-0.190	nėra
200	-0.200	-0.200÷+0.400
250	-0.190	-0.190÷+0.400
300	-0.150	-0.150÷+0.600
400	-0.130	-0.130÷+0.700
450	-0.190	-0.190÷+0.300
500	-0.130	-0.130÷+0.800

17 paveiksle pateikiama plieno 15X1M1Φ, kurį paveikė 1% KOTAMINA Plus! emulsijos garai, korozijos greičio priklausomybė nuo inhibitoriaus garų temperatūros.



**17 pav.** Plieno korozijos greičio priklausomybė nuo inhibitoriaus garų temperatūros (Levinskas, 2003)

Nustatyta, kad, įmaišius į katilų vandenį 1% KOTAMINA Plus! emulsijos (15 pav.), plieno 15X1M1Φ korozijos greitis 300°C temperatūroje lyginant su kontroliniu bandiniu, nepaveiktu emulsija, sumažėja 30 kartų, o 500°C temperatūroje – net 58 kartus. Taigi KOTAMINA Plus! yra labai efektyvus katilų plieno korozijos inhibitorius aukštoje (300–500°C).

Taigi KOTAMINA emulsija – daigafunkcė koroziją lėtinanti ir šilumokaitą skatinanti medžiaga – Lenkijoje plačiai diegiama šiluminėse elektrinėse, KOTAMINA kontroliuoja korozijos kinetiką ne tik katiluose, bet ir vamzdynuose bei šilumos perdavimo įrangoje. Įvedus šią emulsiją į kondensatą ar teikiamą į katilų vandenį, visa šiluminė sistema apsaugoma nuo korozijos, kadangi poliaminai ant

metalo paviršiaus sudaro stabilią atstumiančią vandenį plėvelę ir atskiria koroziją sukeliančią terpę nuo apsaugomo paviršiaus. Nuolat tiekiant amino emulsiją, galima pasiekti vandens pH 8,2–9,1 ir šalinti nuo sienelių nuosėdas, pagerinant šilumos mainus energetiniuose įrenginiuose.

## 4. IŠVADOS

1. Išanalizavus žaliavinės naftos nudruskinimo ir nuvandeninimo technologijai išryškintos šios problemos:
  - didelės energijos sąnaudos ir netinkamas antrinis energijos panaudojimas;
  - naftos priemaišų korozinis poveikis įrenginiams ir vamzdynams.
2. Išanalizavus tiriamų laikotarpių nuvandenintos ir nudruskintos naftos tyrimų rezultatus nustatyta, kad elektrodehidratorių bloko efektyvumas yra nepastovus. Tiriamais laikotarpiais druskų kiekis nudruskintoje ir nuvandenintoje naftoje svyravo nuo 2,09 mg/l iki 3,31 mg/l o vandens kiekis nuo 0 % mas. iki 0,03 % mas. Nors druskų ir vandens kiekio svyravimai buvo žymūs, bet nustatyti vandens ir chloro druskų kiekiai neviršija įmonės normų (druskų - 4 mg/l, vandens – 0,2 % mas.).
3. Išnagrinėjus esamą nudruskinimo ir nuvandeninimo linijos technologinę schemą nustatyta, kad druskingų nuotekų šiluma panaudojama neracionaliai, todėl siekiant pagerinti šilumos panaudojimą siūloma įrengti šilumokaitį, kuriame išėinančių druskingų nuotekų šiluma bus perduodama ateinančiam technologiniam kondensatui.
  - atlikus šiluminius, konstrukcinius ir hidraulinius skaičiavimus gauti parametrai leidžia parinkti tinkamą korpusinį vamzdinį šilumokaitį, kurį naudojant būtų sutaupyta 4 MW/h energijos.
  - išnagrinėjus nuotekų druskingumą tiriamu laikotarpiu nustatyta, kad druskingumas nebuvo pastovus bet svyravo nežymiai nuo 500 g/m<sup>3</sup> iki 528 g/m<sup>3</sup>.
  - siūloma korozinių procesų aktyvumą vamzdynuose ir šilumokaičiuose mažinti KOTAMINA Plus! inhibitoriumi, kurį naudojant metalo paviršius padengiamas apsaugine aminų plėvele.

## LITERATŪROS SĄRAŠAS

- Balandis, A.; Leškauskas, B.; Šinkūnas, S.; Vaickelionis, V.; Valančius, Z. 2007. Chemijos inžinerija I. Kaunas: Technologija. 533p.
- Balandis, A.; Leškauskas, B.; Šinkūnas, S.; Vaickelionis, V.; Valančius, Z. 2007. Chemijos inžinerija II. Kaunas: Technologija. 533 p.
- Barkauskas, V.; Mickevičius, V. 2005. Naftos ir jos produktų analizė. Kaunas: Technologija. 81 p.
- Cimakauskas, A. 2004. Puskoksio formavimosi ir įrenginių korozijos greičio priklausomybė nuo natrio šarmo kiekio žaliavinėje naftoje. Technologijos mokslo darbai Vakarų Lietuvoje. –. –p. 90 – 96.
- Dagdas, A. 2007. Heat exchanger optimization for geothermal district heating systems: A fuel saving approach. *Renewable Energy* 32: 1020–1032.
- Edwards, J. E. 2008. Design and Rating Shell and Tube Heat Exchangers. *P & I Design* 29: 30.
- Fingas, M.; Fieldhouse, B. 2004. Formation of water-in-oil emulsions and application to oil spill modelling. *Hazardous Materials* 107: 37 – 50.
- Gilbertas, A. 2008. Technologinis reglamentas. Juodeikiai. „AB Mažeikių nafta“.
- Groysman, A.; Erdman, N. 2000. A Study of Corrosion of Mild Steel in Mixtures of Petroleum Distillates and Electrolytes. *NACE International*: 120 – 126.
- Hosseini, R.; Hosseini-Ghaffar, A.; Soltani, M. 2007. Experimental determination of shell side heat transfer coefficient and pressure drop for an oil cooler shell-and-tube heat exchanger with three different tube bundles. *Thermal Engineering* 27: 1001–1008.
- Jafari, M. R.; Majidi, M. 2006. Modeling of crude oil fouling in preheat exchangers of refinery distillation units. *Thermal Engineering* 26: 1572–1577.
- James, G. Speight 2000 *The desulfurization of heavy oils and residua – 2nd edition*. 516 p.
- James, G. Speight 2002 *Baki Ozum Petroleum refining proceses*. 498 p
- Johnsen, N.; Ronningsen, P. 2002. Viscosity of ‘live’ water-in-crude-oil emulsions: experimental work and validation of correlations. *Petroleum Science and Engineering* 38: 23 - 36.
- Jučas, P. 1992 *Degalai ir tepalai*. Vilnius: Mokslas. 256 p.
- Karbauskas, G. 1999. *Technologijos pagrindai I dalis*. Mažeikiai: Laikmena. 112 p.

- Kolb, G.; Schurer, J.; Tiemann, D.; Wichert, M. 2007. Fuel processing in integrated micro-structured heat-exchanger reactors. *Power Sources* 171: 198–204.
- LAND 63 – 2004. Vandens kokybė. Chloridų kiekio nustatymas. Titravimas sidabro nitratu, vartojant chromato indikatorių (Moro metodas), Valstybės žinios 4 – 82.
- Levinkas, R. 2003. Nauja technologija energetikos pramonėje. *Šiluminė technika* 1 (16): 12 – 18.
- LST ISO 3733:1999. Naftos produktai ir bituminės medžiagos. Vandens nustatymas. Distiliavimo metodas 9 p.
- M. Bereiša, R. Didžiokas, O. Ukrainec, M. Aušrienė. 2002. Vamzdynų būklės nustatymo metodai ir įvertinimo kriterijai naftos transportavimo atveju. *Jūra ir aplinka*. – Nr. 2: 76 – 81.
- Minkevičius, A.; Levinskas, R.; Lukošiuūtė, I.; Kviklys A. 2003. Stainless 08X18H10T and Low-Alloyed 15X1M1Φ Steels Protection from Corrosion with Emulsions of Thermostable Amines. *Materials Science* 9 (4): 342 – 346.
- Naftos perdirbimas (interaktyvus). 2010. Žiūrėta 2010 m. sausio 20 d. Prieiga per internetą: <[www.orlenlietuva.lt](http://www.orlenlietuva.lt)>.
- Nianxi, Y.; Murray, R.; Masliyah, H. 2001. On water-in-oil emulsions stabilized by fine solids. *Physicochemical and Engineering Aspects* 193: 97 – 107.
- Reiklaitis, J. 1984. Šiluminių įrenginių projektavimas ir eksploatacija. Kaunas: Technologija. 70 p.
- Rezinskich, V. F.; Shkolnikov, B. E.; Urusova, G. A. 2000. Worth-While Steels for High Pressure Boilers. *Thermoenergetics* 10: 39 – 43.
- Salvago, G.; Magagnin, L.; Bestetti, M. 2002. Unified Approach to Localized and General Corrosion of Stainless Steels. *Electrochimica Acta* 47: 1787 – 1793.
- Šeštakauskienė, B.; Karbauskas, G. 1999 Nafta ir jos sudėtis. Mažeikiai: Laikmena. 57 p.
- Shaha, R.K.; Thononb, B.; Benforadoc, D.M. 2000. Opportunities for heat exchanger applications in environmental systems. *Thermal Engineering* 20: 631 – 650.
- Stang, M.; Karbstein, H.; Schubert, H. 1994. Adsorption kinetics of emulsifiers at oil – water interfaces and their effect on mechanical emulsification. *Chemical Engineering and Processing* 33 (5): 307 – 311.
- Tamoševičius, V. 2006. Žaliavinės naftos nudruskinimo ir nuvandeninimo linijos modernizavimo galimybių tyrimas. *Technologijos mokslo darbai Vakarų Lietuvoje*. 295-298.

The charge pump pumps crude (online). 2008. Žiūrėta 2010 m. vasario 20 d. Prieiga per internetą: <[www.pavementinteractive.org](http://www.pavementinteractive.org)>.

The main function of desalters (online). 2008. Žiūrėta 2009 m. spalio 12 d. Prieiga per internetą: <[www.cppe.ca](http://www.cppe.ca)>.

V. Vasauskas, S. Baskutis. 2006. Failures and fouling analysis in heat exchangers. *Mechanika*. 5(61).

Vamzdeliniai šilumokaičiai (interaktyvus). 2010. Žiūrėta 2010 m. balandžio 19 d. Prieiga per internetą: <[www.juolaina.lt](http://www.juolaina.lt)>.

Varadaraj, R.; Flemington, N.; Ruton, D.; Svage, D. 2003 11 27. Oil Desalting and dewatering. United States Patent No. US 2003/0217971 A1. 12 p.

Wang, X.; Wang, R. 2005. Experimental investigation of a new-style double-tube heat exchanger for heating crude oil using solar hot water. *Thermal Engineering* 25: 1753–1763.

Zainal, Z.A. 2009. Performance of high-temperature heat exchangers in biomass fuel powered externally fired gas turbine systems. *Renewable Energy* 35: 913–920.

ГОСТ 21534-76 Нефть . Метод определения содержания хлористых солей.

ГОСТ 2477-65 Нефть и нефтепродукты. Метод определения содержания воды.

ГОСТ Р 51858-2002. Нефть Общие технические условия

Дытнерского, Ю. И. 1983. Основные процессы и аппараты химической технологии. Москва: Химия 270 с.

Левченко, Д.Н.; Бергштейн, Н.В.; Николаева Н.М. 1985. Технология обессоливания нефтей на нефтеперерабатывающих предприятиях. Москва: Химия 168 с.

Павлов К. Ф., Романков П. Г., Носков А. А. 1987. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии-10-е изд., перераб. И дщп.-Л. Химия 572 с

Пономарев В. Г., Иоакимис Э. Г., Монгайт И. Л. 1985. Очистка сточных вод нефтеперерабатывающих заводов. Москва: Химия. 178 с.

Проскуряков, В. А.; Смирнов, О. В. 1992. Очистка нефтепродуктов и нефтесодержащих вод Электрообработкой. СПб: Химия: 110 с.

## **MODERNIZATION OF TECHNOLOGY LINE OF THE CRUDE OIL PREPARATION**

**P. Majauskis**

### **Summary**

Dissolved gas such as: emulgated water and suspended mineral impurities (sand, clay) is found in the oil obtained from the reservoir. Water in the oil can cause corrosion in the pipelines and hardware. Dewatering and desalting is primary step in the oil processing which requires huge amount of energy so it is essential to make sure effective removal.

Desalination refers to a process when heated oil is mixed up with a freshwater to rinse salt; emulsion of water-oil is disarranged in the electro-hydrator by adding demulsifier and by alternating magnetic field and temperature, water droplets which is suspended in the oil merges in to the larger drops and then separates due to difference in density.

AB „ORLEN LIETUVA“ has great hardware efficiency for desalting and dewatering because so the amount of analysed water and chlorine easily fits in the factory established regulations.

Following this effectiveness, the block of desalination and dewatering was continued to modernize to ensure rational use of heat. Technology scheme has been changed and needed heat exchanger was recalculated.

Also the sewage salinity, which will flow through the heat exchanger as heating factor, has been taken in to consideration. Big sewage salinity can cause salt sediments to appear on walls in the heat exchanger. Accumulated salt sediments is reducing the coefficient of heat transfer and fasten the corrosion of hardware thus causing effectiveness and exploitation of the heat exchanger to decrease. In order to ensure an efficient and long exploitation time of the heat exchanger, we suggest installing the inhibitor “KOTAMINA Plus” which is designed to reduce corrosion and formation of sediments in the heat exchanger.

# **PRIEDAI**

**1 priedas.** Vandens ir druskų kiekiai naftoje**1 lentelė.** Vandens ir chloro druskų kiekis žaliavinėje naftoje 2008 metais

Data	1 mėn.	2 mėn.	3 mėn.	4 mėn.	5 mėn.	6 mėn.	7 mėn.	8 mėn.	9 mėn.	10 mėn.
Vandens kiekis, % mas.	0,09	0,27	0,5	0,08	0,12	0,08	0,14	0,2	0,06	0,08
Chloro druskų kiekis, mg/dm <sup>3</sup>	10,7	18,7	12,84	8,18	16	9,9	9,65	29,21	13,41	12,77

**2 lentelė.** Vandens ir chloro druskų kiekis žaliavinėje naftoje 2009 metais

Data	1,27	2,03	2,10	2,17	2,24	3,03	3,10	3,17	3,24	3,31
Vandens kiekis, % mas.	0,06	0,06	0,12	0,06	0,03	0,03	0,03	0,12	0,03	0,03
Chloro druskų kiekis, g/m <sup>3</sup>	16,69	21,25	20,55	33,01	19,73	15,02	28,26	43,46	25,57	46,02

**3 lentelė.** Vandens ir chloro druskų kiekis išvalytoje naftoje 2008 metais

Data	10.4	10.5	10.6	10.7	10.8	10.9	10.10	10.11	10.12	10.13
Vandens kiekis, % mas.	0	0	0,03	0,03	0	0	0,03	0,03	0,03	0
Chloro druskų kiekis, g/m <sup>3</sup>	2,09	2,32	2,44	2,79	2,68	2,56	3,08	2,97	3,19	3,31

**4 lentelė.** Vandens ir chloro druskų kiekis išvalytoje naftoje 2009 metais

Data	3.5	3.6	3.7	3.8	3.9	3.10	3.11	3.12	3.13	3.14
Vandens kiekis, % mas.	0	0	0	0	0	0,03	0	0,03	0,03	0,03
Chloro druskų kiekis, g/m <sup>3</sup>	2,46	2,58	2,46	2,58	2,34	2,82	2,82	2,93	2,58	2,7

**5 lentelė.** Drukingos nuotekos išeinančios iš elektrodhidratorių

Data	3.5	3.6	3.7	3.8	3.9	3.10	3.11	3.12	3.13	3.14
Druskingumas, g/m <sup>3</sup>	504	512	528	502	514	500	526	512	522	516

## 2 priedas

### 1 pav. Technologinė nudruskinimo ir nuvandeninimo schema

