

Химия и технология топлив и масел

4⁽⁵⁶⁶⁾'2011

Научно-технический журнал
Издается с 1956 года
Выходит один раз в два месяца

Свидетельство о регистрации
№ 01441.
Выдано 4 августа 1992 г.
Министерством печати
и информации
Российской Федерации

Издается в США фирмой
«Springer Science + Business Media, Inc.»

Главный редактор
А. И. Владимиров

Зам. главного редактора
Б. П. Туманян

Редакционная коллегия
И. Б. Грудников
Л. Е. Злотников
Ю. Л. Ищук
И. П. Карлин
В. Л. Лашхи
А. Лукса
Б. К. Нефедов
Е. Д. Радченко
В. А. Рябов
Е. П. Серегин

Издается в Российском
государственном университете
нефти и газа им. И. М. Губкина

Включен в перечень изданий
Высшей аттестационной комиссии
Министерства образования
и науки РФ

Содержание

АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ

- С. Е. Бабаш, Г. Е. Амеличкина, Г. Н. Мухина.* 3
Характеристика и результаты эксплуатации
печных блоков пиролиза этиленовых производств
России и стран СНГ

АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ Альтернативные топлива

- Б. Н. Иванов, Р. Р. Шайхутдинов, М. И. Билалов.* 8
Влияние углеводов различных групп
на фазовую устойчивость этанолсодержащих топлив

ИССЛЕДОВАНИЯ

- Гуйцзян Ван, Цзянь Оуан, Сяолин Ии.* 14
Исследование эффективности сополимера
при полимерном заводнении нефтяного
месторождения Дакуинг

- Г. И. Келбалиев, Ф. Ф. Сафаров.* 18
Исследование утончения межфазной пленки
в процессах разделения нефтяных эмульсий

- Т. И. Наумова, В. А. Тыщенко, Г. В. Суровская,
В. В. Григорьев.* 24
Гигроскопичность масел
на поли- α -олефиновой основе

- Сю Ге, Ян Цзи-хе, Мао Хуи-хуи, Юн Чжи.* 27
Использование черного щелочного раствора
для эмульгирования тяжелого сырья
каталитического крекинга

- Е. Р. Шпербер, Т. Н. Боковикова, Д. Р. Шпербер,
Д. И. Половых.* 32
Использование донных отложений мазутных резервуаров
в производстве рельсовой смазки

- Ю. В. Поконова.* 36
Радиационно-стойкие клеевые материалы
с использованием смолисто-асфальтеновых веществ

- Р. И. Зейналов, Р. А. Кербалиев, Н. М. Сеидов.* 40
Использование принципа управления
по быстрдействию для оптимизации процесса
синтеза катализатора олигомеризации
и полимеризации олефинов

ЭКОЛОГИЯ

- Цзин Голин, Луань Минмин, Чень Тинтин.* 44
Перспективы развития процессов
переработки нефтешламов

ОХРАНА ТРУДА

- Г. С. Серковская.* 55
О канцерогенности современных
древесных дегтей

Chemistry and Technology of Fuels and Oils

4⁽⁵⁶⁶⁾'2011

Редактор
Н. Н. Петрухина

Ответственный секретарь
О. В. Любименко

Графика и верстка
В. В. Земсков

Адрес редакции:
119991,
ГСП-1, Москва, В-296,
Ленинский просп., 65.
РГУ нефти и газа
им. И. М. Губкина,
редакция «ХТТМ»

Телефон/факс: (499) 135-8875
e-mail: htm@list.ru

Формат 60 x 84 1/8.
Бумага мелованная и офсетная.
Печать офсетная.
Усл. печ. л. 7.
Тираж 1000 экз.

Отпечатано ООО «Стринг»
E-mail: String_25@mail.ru

Contents

CURRENT PROBLEMS

- S. E. Babash, G. E. Amelichkina, and T. N. Mukhina.* 3
Description of and Operational Results for Ethylene
Pyrolysis Furnaces in Russia and the CIS Countries

Alternative Fuels

- B. N. Ivanov, R. R. Shaikhutdinov, and M. I. Bilalov.* 8
Effect of Hydrocarbons of Different Groups
on the Phase Stability of Ethanol-containing Fuels
-

RESEARCH

- Guijiang Wang, Jian Ouyang, and Xiaoling Yi.* 14
Investigation of Copolymer Effectiveness
in Polymer Flooding of the Daqing Oil Field

- G. I. Kelbaliev and F. F. Safarov.* 18
Study of Interphase Film Thinning in Petroleum
Emulsion Separation Processes

- T. I. Naumova, V. A. Tyshchenko, G. V. Surovskaya,
and V. V. Grigor'ev.* 24
Hygroscopicity of Poly- α -olefin Based Oils

- Xu Ge, Yang Ji-he, Mao Hui-hui, and Yun Zhi.* 27
Use of a Black Alkaline Solution to Emulsify
Heavy oil for Catalytic Cracking

- E. R. Shperber, T. N. Bokovikova, D. R. Shperber,
and D. I. Polovykh.* 32
Use of the Oil Reservoir Bottoms for the Production
of Rail Lubricant

- Yu. V. Pokonova.* 36
Radiation-resistant Adhesives
Using Pitch-asphaltene Substances

- R. I. Zeinalov, R. A. Kerbaliev, and N. M. Seidov.* 40
Application of Process Rate Control
for Optimizing the Synthesis
of Olefin Oligomerization
and Olefin Polymerization Catalyst
-

ECOLOGY

- Jing Guolin, Luan Mingming, and Chen Tingting.* 44
Prospects for Developing Oil-sludge
Treatment Processes
-

HEALTH AND SAFETY REGULATIONS

- G. S. Serkovskaya.* 55
On the Carcinogenicity of Present-day Wood Pitch

Характеристика и результаты эксплуатации печных блоков пиролиза этиленовых производств России и стран СНГ

Приводятся данные о производстве олефинов и бензола в России и мире. Характеризуется состояние печных блоков российских этиленовых производств. Показаны преимущества современных печей по сравнению с печами первого поколения. Даны рекомендации, которые могут быть использованы при закупке и модернизации печей пиролиза.

Ключевые слова: печи, пиролиз, олефины, этилен, пропилен, бензол, закалочно-испарительный аппарат.

В Российской Федерации производство низших олефинов и ароматических углеводородов организовано на 15 этиленовых установках 11 предприятий, в странах СНГ — на 19 установках 14 предприятий.

За последние 25 лет в России не введено в эксплуатацию ни одной этиленовой установки. В то же время, за рубежом интенсивно строятся установки производительностью от 800 тыс. т до 2 млн. т этилена в год [1–3]. Согласно проектам, в 2009–2010 гг. в мире планируется построить установки суммарной производительностью 18 млн. т этилена в год [4].

В последние годы на этиленовых производствах России было переработано около 6 млн. т углеводородного сырья. В структуре сырья установок России этановая фракция составляет 5,4% мас., сжиженные газы и ШФЛУ — 47,5% мас., бензины — 47,1% мас., установок стран СНГ — соответственно 4,8; 44,8 и 50,4% мас.

В 2010 г. мировой объем производства этилена составил около 130 млн. т [5], пиролизного пропилена — около 48 млн. т [6], пиролизного бензола — около 15 млн. т [7, 8]. Доля производимого в России этилена в объеме миро-

вого производства составляет около 1,8%, пропилена — 2,1%, бензола — 3%.

В России эксплуатируется одна этиленовая установка годовой производительностью по этилену 600 тыс. т, одна — 350 тыс. т, 4 — по 300 тыс. т, одна — 200 тыс. т, одна — 100 тыс. т и 7 малотоннажных установок. Ведутся работы по модернизации производств ЭП-300 с увеличением производительности до 380 и далее до 450 тыс. т/год, на предприятии в г. Казань — с увеличением суммарной производительности четырех очередей до 640 тыс. т этилена в год.

Эффективность работы этиленовых производств определяется показателями работы печных блоков. В период становления нефтехимической промышленности СССР (1950–1960 гг.) печи пиролиза углеводородного сырья сооружали по проектам отечественных организаций и изготавливали на отечественных предприятиях. При создании этиленовых производств большой производительности (250–450 тыс. т/год) оборудование печных блоков выполняли по проектам зарубежных фирм «Chepos» (Чехословакия), «Lummus» (США), «Linde-Selas» (Германия), «IBV» (Голландия).

Эффективность работы печных блоков характеризуется производительностью по сырью, конструкцией пирозмеевиков, которая определяет селективность процесса и выход целевых олефинов, расходом топлива на получение 1 т олефинов, КПД печи, количеством вырабатываемого насыщенного или перегретого пара высокого давления.

Около 60% этилена на отечественных предприятиях производится в морально и физически устаревших печах, срок эксплуатации которых составляет 20 лет и более. Около 22% этилена получают в отечественных печах, сооруженных в 1960–1970-х гг. по проектам Гипрогазопрома и Гипрокаучука; около 23% этилена — в печах типа SRT первого поколения; приблизительно 15% — в печах типа SRT второго поколения. В России эксплуатируются 48 печей типа SRT первого поколения и всего 6 печей SRT шестого поколения.

Большая часть печей характеризуется:

- низкой производительностью по сырью — до 10 т/ч (60% печей);
- использованием радиантных змеевиков неразветвленной кон-

струкции, временем пребывания сырья в них 0,6–1 с, повышенным парциальным давлением, определяющими пониженную селективность процесса и низкий (порядка 24–25%) выход этилена при пиролизе бензина;

- повышенным коксоотложением;
- подводом тепла с помощью боковых горелок;
- неполной рекуперацией тепла дымовых газов в конвекционной секции, температурой дымовых газов на выходе из печей 240–300°C и КПД печей не более 80%;
- большим числом случаев выхода из строя труб и элементов печей: калачей, футеровки, отводов и тройников змеевиков радиантной секции (около 150 труб в год только на трех установках ЭП-300); среднегодовые затраты на их замену велики, так как стоимость одной трубы, например змеевика SRT-II, в среднем составляет 220–400 тыс. руб., комплекта 4-х змеевиков одной печи — до 18 млн. руб.

Печи оснащены закалочными испарительными аппаратами (ЗИА), характеризующимися длительностью пробега между операциями очистки от кокса — 500–1440 ч и необходимостью их механической очистки 8–15 раз в год. В печных блоках производится насыщенный пар давлением от 0,12–12 МПа. Все печи установок малой производительности объединены общей системой удаления дымовых газов, что затрудняет поддержание оптимальной тяги и, соответственно, оптимального температурного режима в топке печей.

В то же время, современное зарубежное печное оборудование пиролиза предусматривает:

- использование печей большой производительности — до 250 тыс. т этилена в год (до 100 т/ч по сырью) [1];
- использование змеевиков, конструкция которых обеспечи-

вает оптимальные параметры переработки сырья, определяющие высокую селективность и низкую скорость закоксовывания труб;

- получение в ЗИА перегретого водяного пара давлением 12–13 МПа;
- использование печей с КПД 93–94%, достигаемым в результате усовершенствования системы рекуперации тепла дымовых газов и получения перегретого пара.

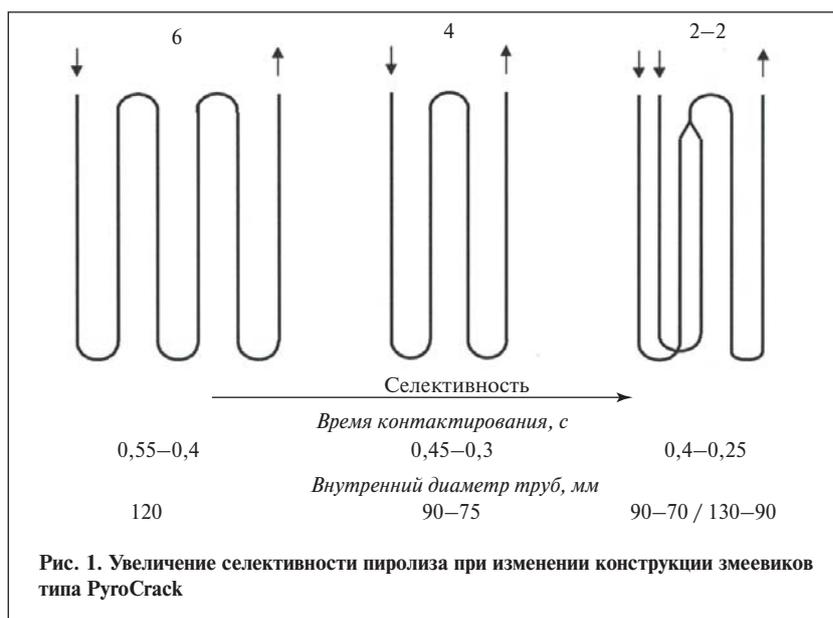
Развитие конструкции пиролизных змеевиков печей заключалось в снижении времени контактирования и парциального давления благодаря использованию разветвленного змеевика с трубами большего диаметра на выходе и уменьшения длины змеевика (рис. 1). Расчетами показана целесообразность использования змеевиков со временем контактирования 0,4–0,6 с для переработки этана, порядка 0,4 с для пиролиза сжиженных газов и 0,15–0,25 с для пиролиза бензинов (рис. 2).

В настоящее время печные блоки различных фирм характеризуются принципиально близкими конструкциями радиантных змеевиков, схемами рекуперации тепла дымовых газов в конвекционной секции, системами подвода топлива к змеевикам с помощью

боковых и (или) подовых горелок, использованием эффективных линейных ЗИА.

Современные печи оснащены системой подвода топливного газа с помощью подовых горелок в сочетании (или без) с боковыми горелками. Преимущества подовых горелок: точное регулирование избытка воздуха, образование малых количеств NO_x , оптимальный профиль теплового потока — большая его часть приходится на нижнюю часть конечного участка змеевика и способствует увеличению длительности работы печи между операциями выжигания кокса, удобный доступ с уровня земли, возможность изменения нагрузки по топливному газу в 10 раз, т. е. отключать горелки во время горячего простоя или при выжиге кокса не нужно.

В печных блоках используются линейные ЗИА. Модуль ЗИА представляет собой группу теплообменных элементов типа «труба-в-трубе», при этом каждый радиантный змеевик присоединен к своему теплообменному элементу. Сверхмалый объем трансферной линии уменьшает долю вторичных реакций полимеризации олефинов, приводящих к быстрому закоксо-



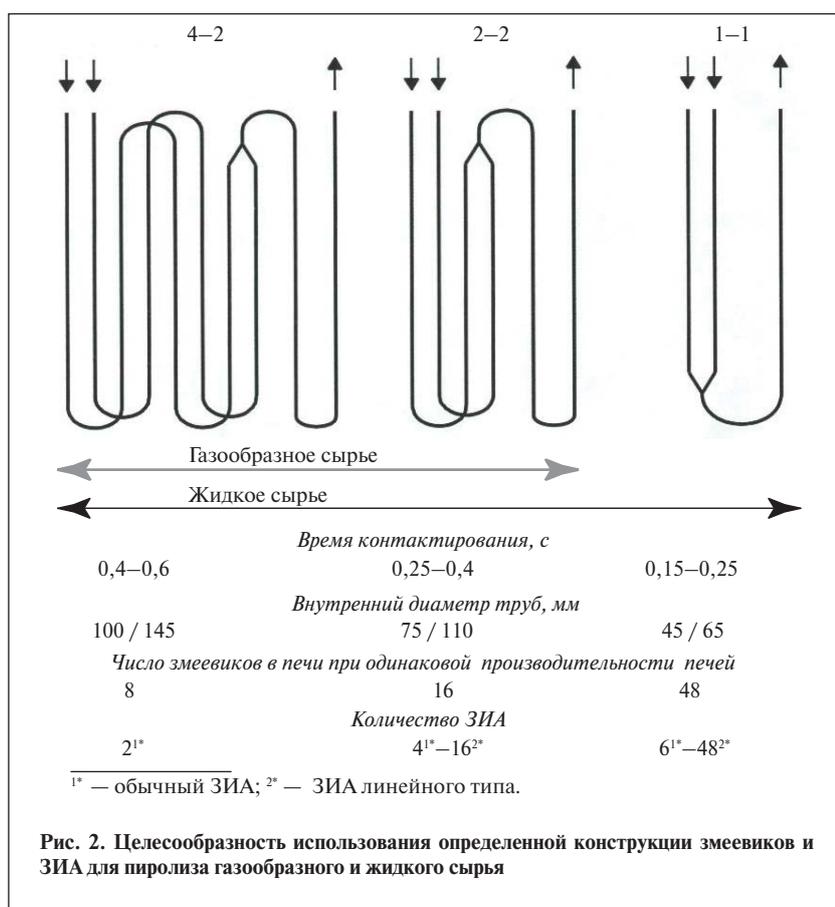


Рис. 2. Целесообразность использования определенной конструкции змеевиков и ЗИА для пиролиза газообразного и жидкого сырья

выванию ЗИА. Постепенное увеличение диаметра по длине системы радиантный змеевик — трансферная линия — ЗИА исключает вероятность забивки проходного сечения коксом. Увеличение перепада давления в конце рабочего цикла невелико. Паровоздушный выжиг кокса из такого ЗИА требует вывода печи из технологического процесса всего на 24 ч. Практически исключается «гидравлическая чистка» с остановом печи.

Указанные оптимальные элементы конструкции печных блоков присутствуют в печах ведущих фирм: «Technip», «Lummus», «Stone and Webster». Значительная часть указанных элементов используется в импортных печах на отдельных заводах.

В табл. 1 приведена сравнительная характеристика печей типов SRT-VI, ВКП-I и ВКП-II при переработке бензинового

сырья. Показатели работы одной печи пиролиза SRT-VI, двух печей ВКП-II и четырех печей ВКП-I при переработке бензинового сырья приведены в табл. 2.

Преимущества печи типа SRT-VI перед печью типа ВКП-I (SRT-I) при пиролизе этана показаны в табл. 3. В дополнение к явным преимуществам современных печей (см. табл. 1–3), следует отметить резкое уменьшение расходов на замену отдельных

Таблица 1

Показатели	ВКП-I	ВКП-II	SRT-VI
Производительность по сырью, т/ч	9	18	37
Выход этилена на сырье, % мас.	24,0	25,5	29,7
Расход сырья на 1 т олефинов, т	2,56	2,4	2,32
Температура дымовых газов на выходе из печи, °С	240–300	220–240	142
КПД печи, %	80	84	92,8
Удельный расход топливного газа, т/т этилена	0,60	0,52	0,45
Автоматизированная система выработки и перегрева пара высокого давления	Нет	Нет	Есть

труб или пирозмеевиков в результате использования новых систем сжигания топлива в подовых горелках, а также уменьшение затрат на ремонтные работы или замену ЗИА благодаря оснащению печных блоков современными ЗИА.

Анализ данных зарубежных фирм [9, 10] и преимуществ печей новых поколений показывает необходимость усовершенствования пиролизных печей на всех установках.

Нами выполнена оценка необходимого количества современных печей пиролиза типа SRT для замены существующего печного блока из 18 печей на одном производстве ЭП-300. Установлено, что 340 тыс. т этилена и 149 тыс. т пропилена в год можно получить при наличии четырех печей типа SRT-VI производительностью 36 т/ч и трех печей пиролиза типа SRT-IV производительностью по 16 т/ч. Для этого две печи должны перерабатывать бензин, одна — ШФЛУ и две — смесь этана и ШФЛУ.

При покупке дорогостоящих печных блоков следует учитывать, что две печи производительностью по 10 т/ч стоят приблизительно столько же, сколько одна печь производительностью 37 т/ч. Это свидетельствует о том, что при замене устаревшего оборудования необходимо грамотно подходить к выбору той или иной конструкции печи и ее производительности.

Актуальные проблемы

Таблица 2

Показатели	ВКП-I	ВКП-II	SRT-VI
Нагрузка по сырью, т/ч	36	36	37
Среднее количество рабочих часов в году	7 520	7 650	7 900
Выход целевых продуктов, % мас. (т/год)			
этилен	24,0 (64 973)	25,5 (71 053)	29,7 (86 813)
пропилен	15,0 (40 608)	15,9 (43 788)	13,4 (39 168)
бензол + толуол + ксилолы	13,1 (35 464)	13,4 (36 904)	12,7 (37 122)
бутадиен-1,3	4,3 (11 641)	4,4 (12 117)	5,3 (15 492)

Наряду с закупкой дорогостоящих печей зарубежных фирм, в России на этиленовых установках проводится модернизация и строительство новых отечественных печных блоков пиролиза. Следует отметить успешную реконструкцию всех этановых печей производства Э-100 и одной печи производства ЭП-60 в ОАО «Казаньоргсинтез», а также одной печи в ОАО «Полимир», выполненную ЗАО «Технефтехим».

ОАО «Сибур-Нефтехим» провело реконструкцию двух бензиновых печей на установке ЭП-300, ОАО «ВНИПИнефть», ООО «ВНИИОС-наука» и Ранжем — двух этановых печей на установке Э-200. Модернизация ряда печей на Омском и Уфимских производствах выполнена ОАО «ВНИИОС». ЗАО «Технефтехим» построило две новые печи пиролиза этана производительностью 16 т/ч на предприятии в г. Салават.

На многих предприятиях выполнена замена системы подвода топлива в печи на горелки Самарского политехнического университета типа АГГ (акустические газовые горелки).

Из-за отсутствия финансирования работы по усовершенствованию печей ведутся, как правило, с изменением конструкции радиантных змеевиков при сохранении схемы конвекционной секции, системы удаления дымовых газов, кожура печи.

Учитывая положительный опыт создания радиантных змеевиков печей с повышенной селективностью, а также усовершенствования схемы конвекционной секции печей пиролиза этана на производстве Э-200 с КПД 93% с получением в них перегретого пара, целесообразно

Таблица 2

Показатели	ВКП-I (SRT-I) — «Chepos»	SRT-IV — «ABB Lummus»
Конструктивные особенности радиантного змеевика	Простой восьмипроходный; размеры труб: внешний диаметр 125 мм, толщина стенки 9,5 мм	Сложный четырехпроходный; размеры труб: на входе — внешний диаметр 70 мм, толщина стенки 6,4 мм; промежуточных — внешний диаметр 93 мм, толщина стенки 6,4 мм; на выходе — внешний диаметр 175 мм, толщина стенки 8 мм
Конструктивные особенности конвекционной секции	Три модуля без перегрева пара высокого давления	Шесть модулей, включая модули перегрева пара высокого давления
Сырье пиролиза	Этан	Этан, фракция C ₃ -C ₄
Нагрузка по сырью, т/ч	10,5	16,0
Выход основных продуктов из печи, % мас.		
этилен	44,2	47,8
водород	3,3	2,8
метан	6,7	4,2
этан непревращенный	41,0	39,9
Конверсия этана, %	59,0	60,1
Селективность по этилену, %	74,9	79,5
Длительность пробега радиантного змеевика, сут.	30, в том числе через 20 сут. промежуточный выжиг	60
Длительность пробега ЗИА между механической очисткой труб гидромонитором, сут.	30	180
Температура дымовых газов на выходе из печи, °С	280	128
Выработка пара высокого давления, т/ч	17,8 (насыщенный)	21,2 (перегретый)
КПД печи, %	82,0	93,7
Максимальная допустимая температура стенки радиантного змеевика, °С	1070	1125
Расход топливного газа на 1 т сырья, кг	167	132

объединить усилия проектных, научно-исследовательских и производственных организаций для разработки отечественной печи современной конструкции и высокой производительности. Строительство такой печи будет как минимум в 1,5 раза дешевле закупки импортной печи.

Data on the production of olefins and benzene in Russia and the world are presented. The state of Russian ethylene pyrolysis furnaces is described. The advantages of modern furnaces over first-generation furnaces are shown. Recommendations for purchasing and upgrading pyrolysis furnaces are made.

Key words: *furnaces, pyrolysis, olefins, ethylene, propylene, benzene, quenching-and-evaporation apparatus.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bowen C. P., Jones D. F.* — Hydrocarbon Processing. — 2008. — April. — P. 71–80.
2. *Buffenoir M. H., Aubry J. M., Hurstel X.* — Oil and Gas Journal. — 2004. — V. 102. — N 3. — P. 60–65.
3. *Baker J.* — ICIS Chemical Business. — 2007. — V. 2. — N 72. — P. 36–37.
4. *Подюнова Г. Г.* — Вестник химической промышленности. — 2010. — № 3. — С. 23–26.
5. *Siamak A.* — Hydrocarbon Processing. — 2009. — April. — P. 29–56.
6. *Tallman M. J.* — Нефтегазовые технологии. — 2008. — № 8. — С. 90–94.
7. Chemical Week. — 2007. — V. 169. — N 27. — P. 37.
8. *Булатов А. Н.* — Нефтепереработка и нефтехимия. — 2007. — № 10. — С. 3–6.
9. *Herting A., Feigl J.* — Erdol Erdgas Kohle. — 2005. — V. 121. — N 10. — P. 340–342.
10. *Feigl J., Schmidt G.* — Нефтегазовые технологии. — 2007. — № 10. — С. 73–75.

Вниманию специалистов!

Э. Ф. Каминский, В. А. Хавкин

ГЛУБОКАЯ ПЕРЕРАБОТКА НЕФТИ: ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ И ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ АСПЕКТЫ

В книге обобщены сведения о методах и технологиях углубления переработки нефти. Описаны способы более полного извлечения топливных продуктов при прямой перегонке нефти, подбора оптимального состава топливных фракций, использования деструктивных процессов переработки нефтяных остатков.

Изложены научные основы и технологии каталитических и термических процессов, в частности направленных на улучшение экологических характеристик получаемых продуктов.

Книга интересна сотрудникам научно-исследовательских и проектных институтов, нефтеперерабатывающих заводов, студентам вузов нефтегазового профиля.

М.: Издательство «Техника», 2002. — 334 с.

Б. П. Туманян

ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ ПО ТЕХНОЛОГИИ НЕФТИ. МАЛЫЙ ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

В книге рассматриваются основные методики, приборы и установки, применяемые для испытания нефтей и нефтепродуктов в научно-исследовательских, учебных и заводских лабораториях, а также при изучении процессов нефтепереработки. Представлены схемы лабораторных установок, приборов, узлов и деталей.

Книга предназначена для студентов высших учебных заведений, изучающих курсы, связанные с переработкой нефтяного сырья и применением нефтепродуктов, может быть полезна специалистам отраслей нефтегазового комплекса.

М.: Издательство «Техника», 2006. — 160 с.

Б. Н. Иванов, Р. Р. Шайхутдинов, М. И. Биалов

Казанский государственный технологический университет,
ОАО «Татспиртпром»

Влияние углеводов различных групп на фазовую устойчивость этанолсодержащих топлив

В настоящее время относительно широко применяются композиции нефтяных топлив с биотопливами, в первую очередь, с этанолом, содержание кислорода в котором увеличивает полноту сгорания топлива. Недостатком этанолсодержащих топлив является их сравнительно невысокая фазовая стабильность, особенно при наличии в смеси воды. В работе исследовано влияние углеводов различных гомологических классов на фазовую устойчивость топлив.

Ключевые слова: топлива, ассоциативность, фазовая устойчивость, характеристическое волновое уравнение.

Ежегодно в мире потребляется около 1,5 млрд. т моторных топлив. Запасы природных энергоносителей интенсивно расходуются. Для решения проблемы энергетического голода и уменьшения загрязнения окружающей среды интенсивно исследуется возможность применения разнообразных биотоплив и их композиций с традиционными топливами.

В частности, в США введены налоговые льготы для производителей топливного этанола из сельскохозяйственного сырья. В Бразилии на чистом спирте работают более 3 млн. автомобилей и 16 млн. — на смесях этанола и углеводородного топлива. В Швеции к 2020 г. планируется полный отказ от применения углеводородного сырья в качестве моторного топлива.

В России ежегодно выпускается около 30 млн. т бензина. Для замены 5% на топливный спирт (по нормам ЕС) потребуется 100 млн. декалитров этанола, что соответствует мощностям 150 средних спиртозаводов, каждый из которых обеспечит рабочими местами ~350 человек.

Содержание в спирте кислорода способствует более пол-

ному сгоранию топлива и тем самым нивелирует уменьшение его теплотворной способности. Этанол менее токсичен, чем углеводороды, его пары рассеиваются быстрее. Текучесть этанола выше, чем углеводородов, благодаря чему не возникает проблем при запуске двигателя в холодное время года. Октановое число смеси этанола с традиционными топливами может превышать 120 ед.

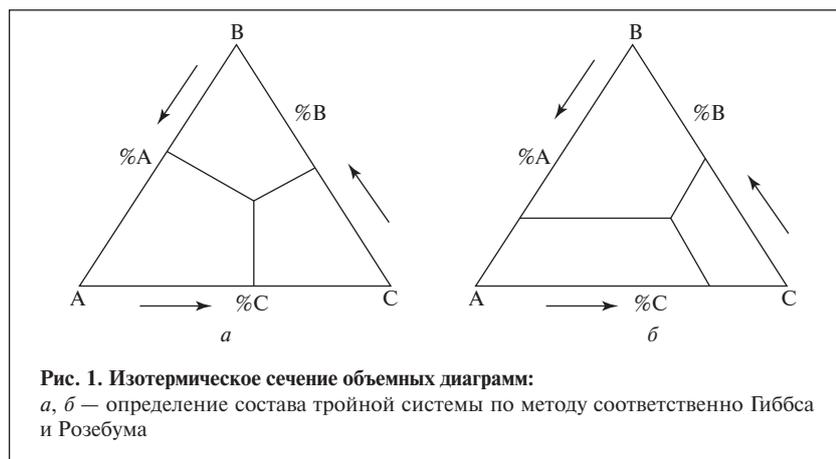
В последние годы в России предприняты определенные шаги для организации производства топливного этанола. В частности, с 1 июля 2004 г. введен ГОСТ Р 52201–2004 — «Этанольное моторное топливо для автомобильных двигателей с принудительным зажиганием».

Основным недостатком этанолсодержащих топлив является их относительно невысокая фазовая стабильность, особенно при содержании в смеси воды. Разработка технологий повышения фазовой стабильности неэффективна без определения и систематизации взаимосвязи между молекулярными и надмолекулярными характеристиками компонентов и термодинамическими свойствами смесей.

При изучении смешения сложных ассоциированных жидкостей, к которым принадлежат спирт и нефтепродукты, необходимо четко различать *растворы* и *гомофазные (однородные) смеси*. Однородные смеси — это полностью смешивающиеся системы физического происхождения. Растворы, по определению Д. И. Менделеева, — продукты физико-химического взаимодействия.

Ассоциаты смешиваются посредством взаимодействия функциональных групп, радикалов и отдельных связей своих поверхностных слоев. Движение электронов при этом синхронизируется, что приводит к взаимному притяжению ассоциатов. На этом положении, а также положении *об ассоциативности как коренной характеристике жидкостей органического происхождения* (см., например, [1–5]), и основана теоретическая база возможности смешения этанола с нефтяными углеводородами и фазовой устойчивости получаемых смесей, в том числе, в присутствии воды.

Использование этанола в основном обусловлено двумя причинами: *практической* — уже более 60 лет в разных странах наблюдается интерес к примене-



нию спиртов, обеспечивающему топливную независимость и экологическую безопасность, и теоретической, обусловленной тем, что этанол — характерный представитель слабополярных жидкостей с четко выраженной ассоциативной структурой.

Эффективное изучение фазовых и структурных характеристик топлив на основе смесей этанола и углеводов различного строения невозможно без сопряженного физико-математического моделирования.

Оценки ассоциированных жидкостей по формулам Фульчера (1925), Таманна и Гессе (1926) [6] и другим известным формулам, проведенные нами с помощью программы «Excel» пакета «Microsoft Office», зачастую ведут к значительным расхождениям расчетных данных с экспериментальными. При этом каждая формула применима только в определенном интервале [7].

Графическая иллюстрация полученных экспериментальных данных, выполненная в программе «Statistica» (опция «Ternary Plots»), показала, что поверхность раздела гомофазных и гетерофазных областей на трехмерной диаграмме имеет очень сложную пространственную форму. Проекция изотермических сечений таких диаграмм имеют вид треугольника. По их геометриче-

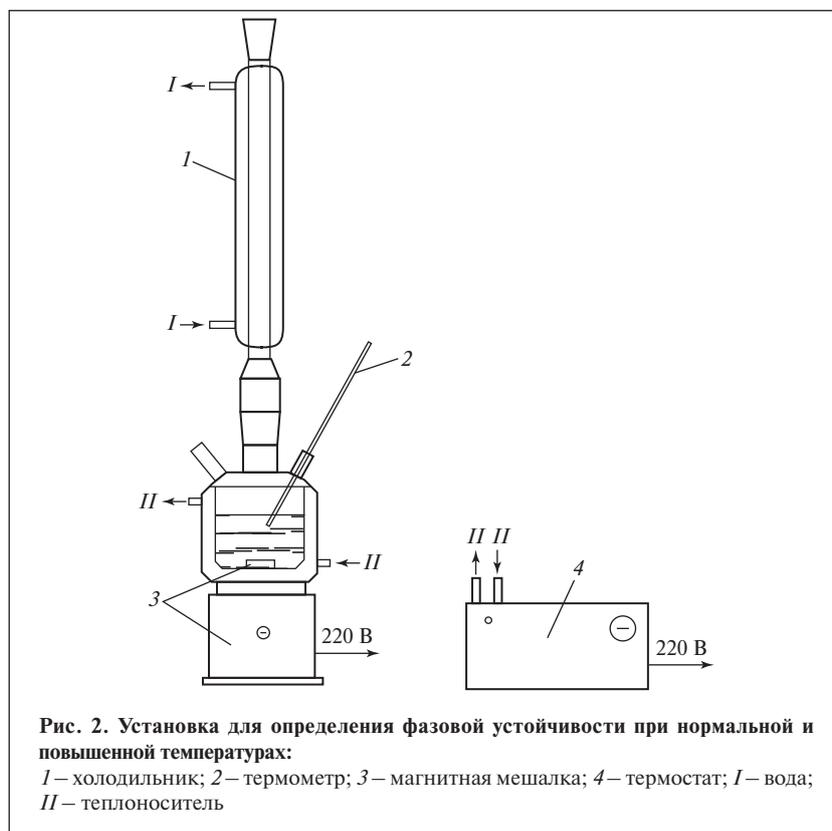
ским особенностям судят о числе, границах устойчивости и условиях совместного существования фаз. В основном применяют способы Гиббса или Розебума (рис. 1, соответственно *a* и *б*).

В первом случае сумма длин перпендикуляров, проведенных к сторонам треугольника из точки равновесия трех компонентов, принята за 100%. Во втором — состав тройной системы определяется по трем отрезкам, про-

веденным из точки равновесия параллельно сторонам треугольника. При этом сумма длин этих отрезков, как и длина стороны равностороннего треугольника, соответствует 100%.

В настоящей работе применялся метод Розебума, характеризующийся следующими особенностями [8]:

- все точки любой прямой, проходящей через вершину треугольника, отвечают постоянному соотношению содержания компонентов, характеризуемых двумя другими вершинами треугольника;
- точки на прямой, параллельной стороне треугольника, отвечают постоянному содержанию компонента, соответствующего вершине треугольника против этой стороны;
- для равновесных фаз, характеризующихся на треугольнике двумя точками, фигуративная точка располагается на прямой, соединяющей эти точки.



Для определения фазовых равновесий при смешении образцов были собраны две установки. Первая установка (рис. 2) состояла из термостата для поддержания определенной температуры, насоса, перекачивающего теплоноситель, емкости для смешения компонентов, обратного холодильника для конденсации и возврата испаряющихся продуктов, штатива крепления, магнитной мешалки и термометра для контроля температуры в ячейке.

Смеси с различным содержанием спирта и углеводорода заливали в емкость. В одну из ее горловин вставляли термометр, в другую — обратный холодильник, третью горловину закрывали пробкой. Шлифы на горловинах емкости и приборах притерты во избежание потерь смеси и попадания в систему конденсата. Рубашка емкости подключена к насосу с помощью шлангов. Внутри емкости помещена магнитная мешалка для интенсивного перемешивания смеси, сама емкость ставится на привод

магнитной мешалки. На данной установке определялась степень фазовой устойчивости смесей в интервале температур от 20 до 150°C (в качестве теплоносителя использовали диэтиленгликоль).

Добавление сосуда Дьюара (рис. 3) позволило осуществлять измерения в диапазоне температур от -90 до 20°C. В качестве хладагента использовали изопропиловый спирт, охлаждение которого производилось жидким азотом.

Для получения математической аппроксимации основных характеристик поверхностей раздела гомофазных и гетерофазных областей на базе единого волнового уравнения, нами были проведены специальные исследования тройных смесей спирт-арен-алкан (табл. 1, 2).

Исследования спирто-углеводородных смесей показали: при компаундировании алканов и спирта уменьшение молекулярной массы углеводорода увеличивает фазовую устойчивость их смесей; производные моноциклических ароматических

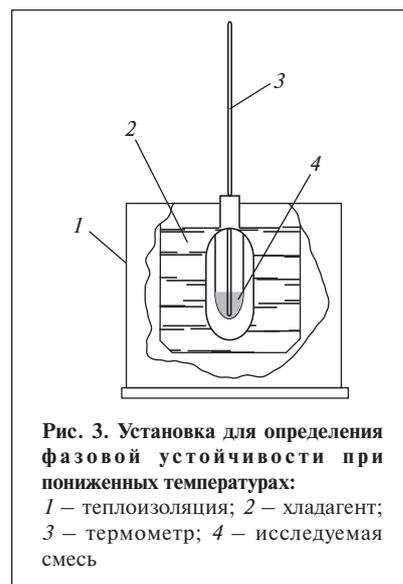


Рис. 3. Установка для определения фазовой устойчивости при пониженных температурах:

1 — теплоизоляция; 2 — хладагент; 3 — термометр; 4 — исследуемая смесь

углеводородов смешивались с этанолом в любых отношениях; увеличение содержания в спирто-углеводородной смеси алканов ведет к уменьшению ее фазовой стабильности.

При оценке возможности образования гомофазных смесей в качестве «критериев смешения» ($K_{см}$) можно принять следующие соотношения:

Таблица 1

Смешиваемые компоненты*						Температура, °C		
бензол		спирт		додекан		расслоения	кристаллизации	помутнения
мл	%	мл	%	мл	%			
5	9,26	45	83,33	4	7,41	**	-17	-2
5	8,62	45	77,59	8	13,79	-8	-15	Комнатная
5	8,06	45	72,58	12	19,35	Комнатная	-15	То же
10	17,24	40	68,97	8	13,79	-8	-17	-3
10	16,13	40	64,52	12	19,35	Комнатная	-17	Комнатная
15	24,19	35	56,45	12	19,35	17	-18	10
20	28,57	30	42,86	20	28,57	6	-20	6
20	27,03	30	40,54	24	32,43	1	-18	10
25	33,78	25	33,78	24	32,43	-10	-17	-1
25	32,05	25	32,05	28	35,90	**	-20	7
30	42,86	20	28,57	20	28,57	**	-15	-10
30	40,54	20	27,03	24	32,43	-12	-16	-2
30	38,46	20	25,64	28	35,9	-3	-19	6
35	47,3	15	20,27	24	32,43	-12	-16	-3
35	44,87	15	19,23	28	35,9	-5	-18	2
35	42,68	15	18,29	30	36,59	-10	-19	10
40	54,05	10	13,51	24	32,43	**	-9,5	-10
40	51,28	10	12,82	28	35,9	**	-10	-5
40	48,78	10	12,2	30	36,59	**	-12	3

* Вначале получали двойную смесь бензола со спиртом, затем добавляли додекан.

** Происходила кристаллизация без стадии расслоения

Таблица 2

Смешиваемые компоненты*						Температура помутнения, °С
о-ксилол		спирт		декан		
мл	%	мл	%	мл	%	
45	90	5	10	0	0	-6
40	80	10	20	0	0	Ниже -20
35	70	15	30	0	0	Ниже -30
35	63,64	15	27,27	5	9,09	-28
35	58,33	15	25	10	16,67	-11
35	53,85	15	23,08	15	23,07	-8
30	60	20	40	0	0	Ниже -35
30	54,55	20	36,36	5	9,09	-30
30	50	20	33,33	10	16,67	-16
30	46,15	20	30,77	15	23,07	-2
25	50	25	50	0	0	Ниже -20
25	45,45	25	45,45	5	9,09	-13
25	41,67	25	41,67	10	16,67	-8
20	36,36	30	54,55	5	9,09	-41
20	33,33	30	50	10	16,67	-18
20	30,77	30	46,15	15	23,08	-2
15	27,27	35	63,64	5	9,09	-43
15	25	35	58,33	10	16,67	-22
15	23,08	35	53,85	15	23,08	-1

* Вначале получали двойную смесь о-ксилола со спиртом, затем добавляли декан.

$$\frac{\sqrt[3]{\mu_i \cdot C_i \cdot T_{\text{кип},i}}}{V_i}; \frac{\sqrt[3]{\mu_i \cdot C_i \cdot T_{\text{кип},i}}}{m_i}; \frac{\sqrt[3]{\mu_i \cdot C_i \cdot T_{\text{кип},i}}}{\rho_i}$$

где $\mu_i, C_i, T_{\text{кип},i}, m_i, V_i, \rho_i$ — соответственно динамическая вязкость, теплоемкость, температура кипения, масса, объем и плотность i -й системы (компонентов или их смеси). Чем ближе значения $K_{\text{см}}$ у индивидуальных либо сложных веществ, тем вероятнее образование их гомофазных смесей.

Вязкость, с одной стороны, является следствием условий процесса, с другой — одной из причин, обуславливающих его протекание. Теплоемкость характеризует способность системы «поглощать» определенное количество теплового движения без совершения работы. Температура кипения отражает, в первую очередь, силу межмолекулярного взаимодействия между ассоциатами в жидкостях.

Для предварительной оценки вязкости, теплоемкости и плотности мы предлагаем применять

формулу (1), достаточно корректную для представителей углеводородов различных гомологических классов [4]:

$$y = ae^{e^{(bx+c)}}, \quad (1)$$

где x — варьируемый кинетический фактор (может быть и линейной функцией 2-х переменных); a — предэкспоненциальный множитель; c — коэффициент, зависящий от химической природы компонентов; $e^{(bx+c)}$ учитывает пространственный фактор (асимметричность формы и свойств ассоциатов, составляющих жидкофазную систему).

Для вязкости формула (1) принимает вид:

$$\mu_T = (e^{e^{(AT+B)}})/15, \quad (2)$$

где $15 \approx e^c$, T — абсолютная температура, К; A и B — расчетные коэффициенты.

Как показали расчеты, различия между экспериментальными и расчетными значениями вязкости не превышают 3–5% во всем температурном диапазоне жидкого состояния веществ при нормальных условиях.

Аналогичные формулы целесообразно использовать и для вычисления плотности (3) и теплоемкости (4):

$$\rho_T = (e^{e^{AT+B}}) - 15; \quad (3)$$

$$C_T = e^{e^{AT+B}}. \quad (4)$$

Межфазное натяжение, в том числе внутреннее, в первом приближении можно оценить по математической зависимости значений поверхностного натяжения от вязкости.

Поверхностное (межфазное) натяжение, как и вязкость, хорошо описывается пространственно-волновым уравнением. Рассчитанные по формуле $\sigma = e^{e^{(AT+B)}}$ и справочные значения поверхностного натяжения приведены в табл. 3.

Любая свободная энергия, в том числе и поверхностная энергия жидкости, в изотермических условиях стремится к минимуму. Следовательно, жидкость в отсутствие воздействия на нее внешних сил стремится принять форму, соответствующую минимальной поверхности. Связь между межфазным натяжением и вязкостью в различных слоях жидкости и ассоциатах можно выразить формулой $|\mu| \approx \mu \cdot \text{const}$, получаемой в результате простых преобразований [9]:

$$|F'| \approx \frac{|F|}{\cos \alpha}, \quad (5)$$

$$\sigma = F' \cdot l \approx \frac{|F|}{\cos \alpha} \cdot l = \frac{|F|}{\cos \alpha} \cdot w \cdot \Delta t =$$

$$= |\sigma| = \left| \mu \cdot S \frac{dw}{dy} \cdot \frac{1}{\cos \alpha} \cdot l \right| =$$

$$= \left| \mu \cdot dV \frac{dw}{dy} \cdot \frac{1}{\cos \alpha} \right|, \quad (6)$$

где l — величина сдвига; w — скорость сдвига; Δt — время сдвига; α — угол между направлением силы и осью y (угол касательной); dV — элементарный объем; F, F' — силы, характеризующие соответственно величины вязкости и поверхностного натяжения (использование модульных значений

Таблица 3

Значение поверхностного натяжения	Температура, К					
	273,15	283,15	293,15	303,15	323,15	373,15
<i>n-Нонан</i>						
Справочное	24,84	23,9	22,96	22,01	20,13	15,42
Расчетное	25,39	24,13	22,94	21,83	19,81	15,75
Расхождение, %	2,18	0,93	0,09	0,84	1,61	2,11
<i>n-Декан</i>						
Справочное	25,73	24,81	23,89	22,98	21,14	16,54
Расчетное	26,22	25,01	23,88	22,81	20,85	16,85
Расхождение, %	1,87	0,81	0,06	0,77	1,4	1,82
<i>n-Ундекан</i>						
Справочное	26,57	25,68	24,78	23,89	22,1	17,63
Расчетное	27,01	25,85	24,77	23,74	21,84	17,91
Расхождение, %	1,62	0,68	0,05	0,64	1,17	1,57
<i>n-Додекан</i>						
Справочное	27,24	26,36	25,48	24,6	22,85	18,54
Расчетное	27,61	26,51	25,46	24,47	22,63	18,77
Расхождение, %	1,34	0,55	0,08	0,55	0,98	1,21
<i>Циклогексан</i>						
Справочное	–	26,15	24,95	23,75	21,35	–
Расчетное	–	26,46	24,98	23,61	21,15	–
Расхождение, %	–	1,18	0,14	0,59	0,95	–
<i>Циклогептан</i>						
Справочное	30,31	29,12	27,94	26,75	24,38	18,46
Расчетное	31,02	29,42	27,91	26,51	23,97	18,88
Расхождение, %	2,3	1,01	0,09	0,9	1,71	2,23
<i>Циклогексен</i>						
Справочное	29	27,80	26,61	25,41	23,02	–
Расчетное	29,41	27,92	26,53	25,23	22,86	–
Расхождение, %	1,38	0,42	0,31	0,73	0,69	–
<i>n-Пропилциклогексан</i>						
Справочное	28,37	27,35	26,33	25,31	23,27	18,17
Расчетное	28,91	27,57	26,31	25,12	22,95	18,51
Расхождение, %	1,88	0,8	0,08	0,75	1,39	1,82
<i>Бензол</i>						
Справочное	–	30,24	28,87	27,5	24,76	–
Расчетное	–	30,6	28,92	27,36	24,55	–
Расхождение, %	–	1,19	0,19	0,5	0,84	–
<i>Этилбензол</i>						
Справочное	31,3	30,17	29,04	27,91	25,65	20
Расчетное	31,9	30,42	29,02	27,7	25,3	20,37
Расхождение, %	1,89	0,81	0,07	0,75	1,4	1,82
<i>n-Пропилбензол</i>						
Справочное	31,17	30,08	29	27,91	25,74	20,32
Расчетное	31,71	30,31	28,98	27,72	25,42	20,66
Расхождение, %	1,72	0,74	0,08	0,67	1,26	1,67
<i>o-Ксилол</i>						
Справочное	32,22	31,12	30,03	28,93	26,74	21,27
Расчетное	32,75	31,34	30,01	28,75	26,43	21,61
Расхождение, %	1,61	0,69	0,08	0,64	1,18	1,58

обусловлено созданием движения и его компенсацией).

Анализ данных табл. 3 подтверждает правомерность нашего

суждения о линейности связи поверхностного натяжения и вязкости, что объясняется их единой вещественно-волновой

природой. Еще большего сближения этих характеристик следует ожидать для внутренних слоев жидкости.

Compositions of petroleum fuels mixed with biofuels, first and foremost, ethanol, in which the oxygen content increases the completeness of fuel combustion, are being relatively widely used. A drawback of ethanol-containing fuels is their relatively low phase stability, especially when water is present in the mixture. The present work studies the effect of hydrocarbons of different classes on the phase stability of fuels.

Key words: *fuel, associativity, phase stability, characteristic wave equation.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Иванов Б. Н., Суханов А. П., Минкин В. С.** — Материалы IV международной конференции «Химия нефти и газа». — Томск: СО РАН, 2003. — С. 476–478.
2. **Иванов Б. Н., Садыков А. Р., Минкин В. С. и др.** — ХТТМ. — 2004. — № 4. — С. 28–31.
3. **Иванов Б. Н. и др.** — Нефтепереработка и нефтехимия. — 2004. — № 6. — С. 23–27; 2004. — № 9. — С. 17–19.
4. **Иванов Б. Н., Костромин Р. Н., Садыков А. Р.** — Вестник КТУ. — 2005. — № 1. — С. 14–24.
5. **Иванов Б. Н. и др.** — В кн.: Материалы национальной конференции по теплоэнергетике НКТЭ-2006: сб. докладов. — Казань: изд. центр Каз.НЦ РАН, 2006. — Т. 1. — С. 132–135.
6. **Рыбак Б. М.** Анализ нефти и нефтепродуктов. — М.: Гостоптехиздат, 1962. — 888 с.
7. **Иванов Б. Н., Костромин Р. Н., Дацков А. В.** — Вестник КТУ. — 2006. — № 1. — С. 217–222.
8. **Крупин С. В.** Физическая химия. — Казань: изд-во КГТУ, 2005. — 144 с.
9. **Иванов Б. Н. и др.** — Вестник Казанского технологического университета. — 2007. — № 3–4. — С. 161–171.

Вниманию специалистов!

В. Е. Емельянов

ПРОИЗВОДСТВО АВТОМОБИЛЬНЫХ БЕНЗИНОВ

В книге изложены требования к качеству вырабатываемых и перспективных автомобильных бензинов.

Приведено краткое описание современных технологических процессов переработки нефти с целью получения бензиновых компонентов. Рассмотрено производство различных оксигенатов — высокооктановых кислородсодержащих соединений, применяемых в составе автобензинов.

Подробно охарактеризованы физические, химические и эксплуатационные свойства различных бензиновых компонентов, а также присадок и добавок для улучшения эксплуатационных свойств.

Рассмотрены вопросы контроля качества, транспортирования, хранения и применения автобензинов.

Монография предназначена для инженерно-технических работников предприятий нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности, работников автотранспортных предприятий, а также бизнесменов, экономистов и менеджеров этих отраслей.

М.: Издательство «Техника», 2008. — 192 с.

И. М. Колесников

КАТАЛИЗ И ПРОИЗВОДСТВО КАТАЛИЗАТОРОВ

В книге изложены теория и практика изучения, подбора и производства катализаторов. Приведены методы и технологии синтеза катализаторов на лабораторном и промышленном уровне. Представлены основы теорий гомогенного и гетерогенного катализа. Значительное внимание уделено проблемам подбора и оптимизации состава катализаторов. Подробно излагаются ранние теории катализа и синтеза катализаторов.

Специальный раздел посвящен физико-химическим свойствам катализаторов, способам производства носителей, катализаторов и контролю их качества, управления производством на катализаторных фабриках.

Представлены технологические схемы производства наиболее распространенных в промышленности носителей и катализаторов.

Книга адресована широкому кругу инженерно-технических работников промышленных предприятий, научно-исследовательских и проектных организаций.

М.: Издательство «Техника», 2004. — 450 с.

Исследование эффективности сополимера при полимерном заводнении нефтяного месторождения Дакуинг

Сополимер синтезировали из акриламида и небольшого количества гидрофобного мономера N-додецилакриламида с алкильной цепью 12 атомов углерода методом мицеллярной полимеризации в воде.

Молекулярная масса сополимера составляет примерно 15 млн.

Исследовано влияние на молекулярную массу сополимера добавления формиата натрия. Показано, что при добавлении к сополимеру поверхностно-активного вещества Triton X-100 растворимость сополимера в воде улучшается. Проведена экспериментальная оценка солестойкости сополимера.

Показано, что вязкость раствора сополимера в воде значительно выше, чем раствора в воде частично гидролизованного полиакриламида (НРАМ-15) молекулярной массы 15 млн. и близка к вязкости водного раствора полимера НРАМ-30 (молекулярная масса 30 млн.) при одинаковой концентрации полимера — 1000 мг/л. Сополимер стабилен и отличается длительным сроком хранения.

Полученный сополимер с высокой солестойкостью использовали для полимерного заводнения коллектора второго класса месторождения Дакуинг. Исследования эффективности вытеснения показали, что нефтеотдача при использовании вместо воды раствора сополимера увеличивается примерно на 13%.

Ключевые слова: нефтяное месторождение Дакуинг, коллектор второго класса, молекулярная масса, солестойкость.

В настоящее время месторождение Дакуинг характеризуется возрастающим дисбалансом между запасами и объемом добычи нефти. Для повышения конечной нефтеотдачи и извлекаемых запасов нефти важно разрабатывать методы повышения нефтеотдачи. Полимерное заводнение стало основной технологией повышения нефтеотдачи.

Коллекторы второго класса месторождения Дакуинг характеризуются низкой проницаемостью, содержат мелкий речной песок и различные тонкие слои. Коллекторы очень гетерогенны как в горизонтальном, так и в вертикальном направлениях [1]. Транспорт полимеров через пористую среду ограничен структурой пор, геометрией и размером поровых каналов. В указанную пористую среду может проникнуть только полимер определенной молекулярной массы.

Исследования взаимосвязи проницаемости коллектора и

молекулярной массы полимера показали, что для коллекторов с различной проницаемостью должны использоваться полимеры определенной молекулярной массы. Полимер НРАМ большой молекулярной массы нельзя закачивать в исследуемый коллектор, поскольку размер его молекул больше размера поровых каналов. Полимер средней молекулярной массы (15 млн.) по размерам молекул подходит для данного коллектора, однако его вязкость низкая. Поэтому требуемая вязкость должна обеспечиваться увеличением концентрации полимера в растворе. Таким образом, необходимо разработать новый солестойкий полимер для применения в коллекторах второго класса.

Для коллекторов второго класса был разработан новый сополимер молекулярной массой 15 млн., названный КР. В молекулах этого сополимера небольшое количество гидрофобных групп содержится в

цепи частично гидролизованного полиакриламида. Благодаря наличию гидрофобных групп, молекулы сополимера имеют определенную физическую прочность и в водном растворе обратимо ассоциируют друг с другом в результате образования электростатических, водородных и ван-дер-ваальсовых связей. Образование пространственной сетки значительно повышает вязкость раствора. Вязкость раствора сополимера КР близка вязкости раствора полимера НРАМ молекулярной массы 30 млн. и значительно выше вязкости полимера НРАМ молекулярной массы 15 млн. Таким образом, разработанный солестойкий сополимер является идеальным решением для коллекторов второго класса месторождения Дакуинг.

Использованные реагенты: акриламид, формиат натрия, пероксодисульфат калия, гидросульфит натрия, карбонат натрия, поверхностно-активное вещество (ПАВ) Triton X-100

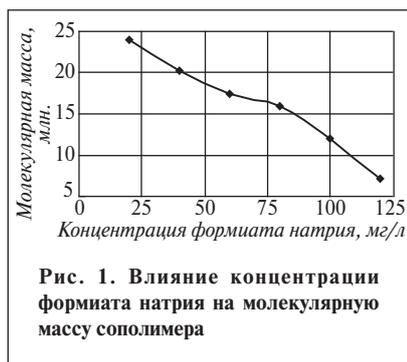


Рис. 1. Влияние концентрации формиата натрия на молекулярную массу сополимера

были технического сорта. Гидрофобный мономер (АМС₁₂) синтезировали в лаборатории. В экспериментах использовали минерализованную воду с общим содержанием солей 4000 мг/л, в том числе содержащую 80 мг/л ионов кальция и магния.

Синтез сополимера осуществляли следующим образом. Определенные количества карбоната натрия, гидрофобного мономера АМС₁₂ и ПАВ Triton X-100 добавляли к деионизированной воде и перемешивали в течение 30 мин. При определенной температуре к смеси добавляли кристаллы акриламида. Смесь переливали в колбу, размещенную в термостатируемой водяной бане. Колбу продували азотом и затем добавляли раствор аммиака и карбамид. Продувку азотом продолжали в течение 20 мин, затем вводили в колбу определенное количество пероксодисульфата калия и гидросульфита натрия. Продувку проводили еще в течение 10 мин, после чего повышали температуру до 80°C. Реакцию гидролиза осуществляли в течение 8 ч. Полученный гель извлекали из колбы, помещали на поддон, прокачивали, размалывали и просеивали. В качестве конечного продукта получали белый порошок [2].

В позднем периоде реакции в реакционной среде остается все меньше мономеров. Свободные радикалы, образованные из инициаторов, атакуют образующие полимер свободные радикалы

при третичном атоме углерода, что приводит к сшивке цепей полимеров. Это является причиной того, что сополимер в щелочной среде становится нерастворимым и сшитым. Небольшое количество сшитых С–С связей также образуется при взаимодействии радикалов с разветвленной цепью и свободных радикалов в основной цепи сополимера. Регулятор молекулярной массы не только поддерживает растворимость сополимера, что предотвращает сшивку, но и может изменять молекулярную массу сополимера. Влияние регулятора молекулярной массы (формиата натрия) на молекулярную массу сополимера приведено на **рис. 1**.

Растворимость полимеров в воде можно улучшить добавлением ПАВ [3]. Однако ПАВ обычно приводят к нежелательному увеличению молекулярной массы и вязкости полимеров. В данной работе использовали ПАВ Triton X-100, цепь которого состоит из этокси-групп. Эти группы имеют зигзагообразную структуру, внешние атомы кислорода частично отрицательно заряжены в результате смещения электронной плотности от соседних групп –СН₂–. Такая структура благоприятствует взаимодействию атомов кислорода и молекул воды с образованием водородных связей, что обуславливает гидро-

фильность. Более длинные цепи этокси-групп имеют еще большую гидрофильность, поскольку они более гибкие и содержат больше атомов кислорода, образующих водородные связи. На **рис. 2** показано влияние концентрации ПАВ Triton X-100 на свойства раствора сополимера КР. Видно, что молекулярная масса сополимера с увеличением концентрации ПАВ снижается. При этом содержание нерастворимого в воде вещества также значительно снижается, что свидетельствует об увеличении растворимости сополимера.

Вязкость раствора полимера обычно нелинейно увеличивается с концентрацией. Увеличение вязкости обусловлено усилением переплетения цепей полимера. На **рис. 3** отображена зависимость вязкости водного раствора от концентрации полимеров КР и НРАМ-15 молекулярной массы 15 млн. По сравнению с НРАМ-15, вязкость раствора сополимера КР сильнее увеличивается с концентрацией. Это обусловлено интенсивным физическим переплетением цепей сополимера КР, поскольку его молекулы могут формировать в растворе трехмерную структуру в результате сильного, но обратимого физического взаимодействия с образованием электростатических, водородных и ван-дер-ваальсовых связей.

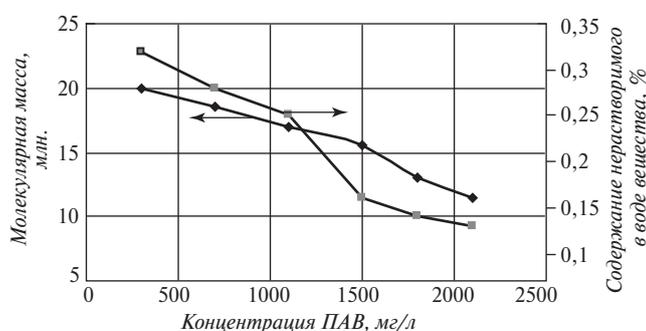


Рис. 2. Влияние концентрации ПАВ Triton X-100 на свойства раствора сополимера КР

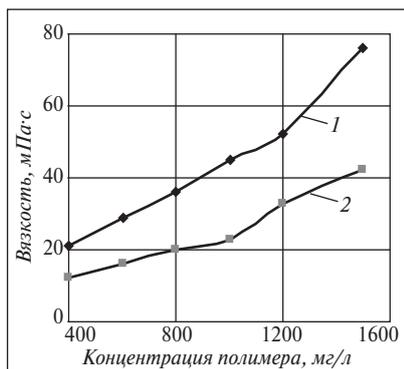


Рис. 3. Влияние концентрации полимеров КР (кривая 1) и НРАМ-15 (кривая 2) на вязкость водного раствора

Сополимер КР содержит гидрофобные группы, которые обуславливают его повышенную устойчивость к катионам солей. При увеличении солёности воды физическое переплетение цепей макромолекул усиливается, что может препятствовать снижению вязкости раствора сополимера КР, происходящему в результате увеличения содержания катионов в растворе. На рис. 4 приведено сопоставление снижения вязкости растворов полимеров КР и НРАМ-15 с увеличением солёности воды. Видно, что сополимер КР отличается большей солёностойкостью.

Для определения термической стабильности полимеров КР и НРАМ-15 готовили водные растворы с использованием

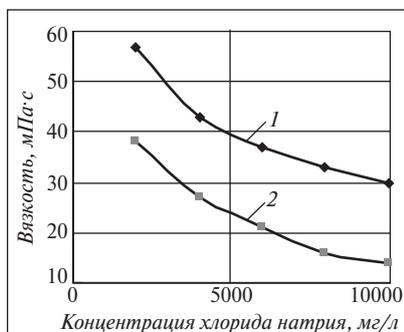


Рис. 4. Зависимость вязкости растворов полимеров КР (кривая 1) и НРАМ-15 (кривая 2) от солёности воды

минерализованной воды с общим содержанием солей 4000 мг/л, в том числе содержащей 80 мг/л ионов кальция и магния. Концентрация полимера в воде составляла 1000 мг/л. Оба раствора разливали в несколько бутылок ёмкостью 50 мл. После продувки азотом бутылки герметично закупоривали и помещали в изотермическую (45°C) сухую камеру. После определенных промежутков времени измеряли вязкость растворов (рис. 5). Через 60 сут. вязкость раствора КР составляла 95% от его исходной вязкости, а вязкость раствора НРАМ-15 — 83,5% от его исходной вязкости.

Известно, что вязкость линейных полимеров, к которым относится НРАМ-15, при повышенной температуре уменьшается. Это объясняется ускорением движения сегментов цепи и ослаблением взаимодействия между цепями. Это уменьшает физическое переплетение цепей. Между тем, скорость диффузии растворителя увеличивается с температурой. Растворитель легче проникает в клубки полимерных молекул и раскручивает их. Эти факторы приводят к снижению вязкости раствора.

Для сополимера КР, содержащего небольшое количество гидрофобных групп, влияние температуры на вязкость не столь очевидно. С одной стороны, с повышением температуры физическое переплетение молекул сополимера ослабляется в ре-

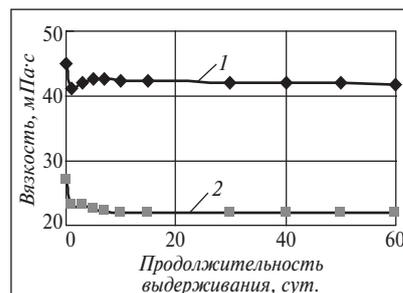


Рис. 5. Сравнение уменьшения вязкости растворов полимеров КР (кривая 1) и НРАМ-15 (кривая 2) в процессе выдерживания при повышенной температуре

зультате увеличения подвижности сегментов цепей. Очевидно, вязкость при этом снижается. С другой стороны, небольшое количество гидрофобных групп обуславливает большую термическую стабильность молекул КР, чем полимера НРАМ. Гидрофобные группы в водном растворе ассоциируют. Физическая ассоциация гидрофобных групп — эндотермический процесс, усиливающийся с повышением температуры. Поэтому физическая ассоциация гидрофобных групп может увеличивать вязкость раствора сополимера КР. Таким образом, на вязкость раствора КР влияют оба перечисленных фактора. В результате при повышении температуры вязкость все-таки снижается, но менее значительно, чем раствора НРАМ-15.

Для определения эффективности вытеснения нефти под действием сополимера КР проводили экспериментальное заводнение

Показатели	Номер керна		
	УН10-5	УН10-21	УН10-28
Проницаемость, мД	98	110	106
Объем пор, см ³	29,82	28,36	30,51
Пористость, %	28,23	27,65	28,15
Степень извлечения нефти при закачке воды, %	46,8	47,6	49,1
Относительное увеличение нефтеотдачи при введении раствора полимера КР, %	12,9	12,2	13,1

керна проницаемостью около 100 миллидарси при температуре 45°C. Эксперименты включали следующие процедуры:

- насыщение керна соленой водой (соленость 4000 мг/л);
- введение нефти для вытеснения воды до тех пор, пока вода не перестанет выходить; при этом

вычисляли первоначальную нефтенасыщенность;

- введение воды для вытеснения нефти до тех пор, пока обводненность продукции не достигнет 98%;
- введение раствора сополимера КР до тех пор, пока добыча нефти не прекратится.

Как показали результаты (см. таблицу), нефтеотдача при использовании сополимера КР на 13% больше, чем при закачке воды.

Таким образом, синтезированный сополимер КР является перспективным для применения в коллекторах второго класса месторождения Дакуинг.

The copolymer KP was synthesized from acrylamide and a small amount of hydrophobic monomer N-dodecyl acrylamide with an alkyl chain containing 12 carbon atoms by micellar polymerization in water. The molecular mass of KP is approximately 15 million. The effect of adding sodium formate on the molecular mass of KP is investigated. It is shown that adding Triton X-100 surfactant to KP enhances the latter's solubility. The salt-resistance of KP is evaluated experimentally. It is shown that the viscosity of a water solution of KP is much higher than that of a water solution of partially hydrolyzed polyacrylamide (HPAM-15) with molecular mass 15 million and is close to the viscosity of a water solution of the polymer HRAM-30 (molecular mass 30 million) with the same polymer concentration — 1000 mg/liter. KP is stable and has a long shelf-life. High salt-resistance KP was used for polymer flooding of the oil reservoir in the class-II oil field in Daqing. Displacement efficiency tests showed that oil recovery increases by approximately 13% when a KP solution is used instead of water.

Key words: Daqing oil field, class-II reservoir, molecular mass, salt-resistance.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shao Zhenbo*. — Petroleum Geology and Oilfield Development in Daqing. — 2009. — V. 28. — N 5. — P. 163–168.
2. *Wang Guijiang*. Ph.D. dissertation. — Beijing: Research Institute of Petroleum Exploration & Development, 2003.
3. Pat. 4728696 (US).

Вниманию специалистов!

В. Д. Рябов

ХИМИЯ НЕФТИ И ГАЗА

Учебник по курсу «Химия нефти и газа» для студентов химико-технологических специальностей вузов и факультетов нефтегазового профиля.

Приведены современные данные о составе, свойствах, методах анализа углеводородов и других компонентов нефти и газа. Рассмотрены химические основы термических и каталитических превращений углеводородов и гетероатомных соединений нефти. Изложены основные гипотезы происхождения нефти.

М.: Издательство «Техника», 2004. — 288 с.

Т. Н. Митусова, Е. В. Полина, М. В. Калинина

СОВРЕМЕННЫЕ ДИЗЕЛЬНЫЕ ТОПЛИВА И ПРИСАДКИ К НИМ

В книге рассмотрены современные и перспективные требования к качеству дизельных топлив. Особое внимание уделено смазывающей способности дизельных топлив, методам ее оценки и способам улучшения.

Представлены экспериментальные данные влияния физико-химических показателей качества дизельных топлив на эффективность противоизносных присадок. Рассмотрены вопросы совместимости этих присадок с маслами и присадками различного функционального назначения.

Книга представляет интерес для работников нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности.

М.: Издательство «Техника», 2002. — 64 с.

Исследование утончения межфазной пленки в процессах разделения нефтяных эмульсий

Предложены модели утончения межфазной пленки в процессах разделения нефтяных эмульсий, учитывающие эффекта Марангони и влияние содержания асфальтенов. Проведена оценка толщины адсорбционного слоя на поверхности капли. Приведено сравнение расчетных и экспериментальных данных о зависимости толщины межфазной пленки от времени.

Ключевые слова: эмульсия, коалесценция, сепарация, капля, поверхностная пленка.

Процессы разделения нефтяных эмульсий являются важным этапом подготовки сырых нефтей к переработке. Теоретическим и экспериментальным исследованиям механизма образования, стабилизации и разрушения нефтяных эмульсий как гетерогенных систем посвящено значительное количество работ [1–4]. Однако многие проблемы, связанные с явлениями, протекающими на границе раздела нефть–вода, с коалесценцией и дроблением капель воды, расслоением и осаждением до сих пор не решены. Нефтяные эмульсии – полидисперсные системы с размерами капель воды 1–150 мкм, в них встречаются грубодисперсные (150–1000 мкм) и мелкодисперсные (0,001–1 мкм) частицы. Такой разброс размеров частиц существенно влияет на механизм разрушения, разделения и осаждения капель в нефтяных эмульсиях, который можно разделить на следующие этапы.

1. Деформация и разрушение адсорбционных оболочек на границе раздела нефть–вода в объеме эмульсии с использованием поверхностно-активных веществ (ПАВ) при определенных температурах (60–70°C) и давлениях.

2. Сближение и столкновение капель разного размера с образованием межфазной пленки.

Следует отметить, что перенос капель в полидисперсной системе определяется в основном гидродинамическими условиями и турбулентностью потока. В работах [5–7] показано, что в условиях изотропной турбулентности частота столкновений капель в газовой среде пропорциональна $\omega \approx (\epsilon_R/a^2)^{1/3}$, а в жидкой среде $\omega \approx (\epsilon_R/\nu_C)^{1/2}$, т. е. зависит от удельной диссипации ϵ_R энергии турбулентного потока, вязкости ν_C и диаметра a капель. В результате столкновения и фиксирования двух капель диаметрами a_1 и a_2 образуется межфазная пленка круглого сечения (рис. 1), радиус которой можно определить из уравнения [8]

$$R_K = [3\pi/4P_m(k_1 + k_2)a_r]^{1/3},$$

где R_K – радиус межфазной пленки; P_m – максимальное сжимающее давление; k_1, k_2 – коэффициенты упругости двух капель; $a_r = a_1 a_2 / (a_1 + a_2)$ – средний размер капель; a_1, a_2 – диаметры капель.

В работе [7] выражение для определения гидродинамического давления сжатия в турбулентном потоке представлено в виде

$$P_m = \pi a^2 \rho_C \bar{U}^2,$$

где \bar{U}^2 – среднеквадратичная флуктуационная скорость турбулентного потока; ρ_C – плотность дисперсионной среды.

3. Утончение и разрыв межфазной пленки с последующими коалесценцией и укрупнением капель. Разрыв межфазной пленки способствует слиянию мелких капель в более крупные. Важно отметить, что в результате транспортирования нефтяной эмульсии по трубопроводу скорость дробления капель оказывается намного больше скорости коалесценции, в результате чего нефтяная эмульсия характеризуется большей полидисперсностью. Следовательно, существует минимальный диаметр капель a_{\min} , характеризующий порог дробления, и максимальный диаметр капель a_{\max} , характеризующий порог коалесценции. В работах [7, 9, 10] показано, что частота столкновения и дробления капель, а также их минимальный и максимальный диаметры зависят

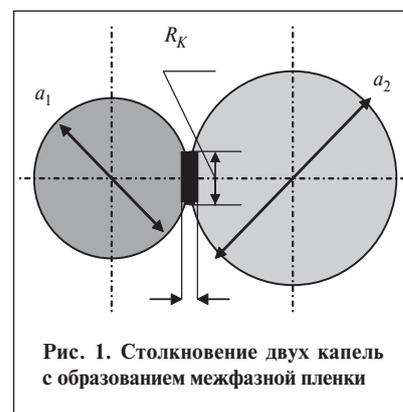


Рис. 1. Столкновение двух капель с образованием межфазной пленки

от гидродинамических условий, (пропорциональны удельной энергии диссипации) и свойств дисперсионной среды и капель.

4. Осаждение капель и выделение дисперсной фазы (расслоение).

Цель данной работы — исследование процессов утончения и разрыва межфазной пленки — основных условий коалесценции и укрупнения капель в объеме эмульсии.

Структурно-механическая устойчивость эмульсий связана с формированием на границе раздела нефть–вода адсорбционных слоев, состоящих из асфальтенов, смол, парафинов, минеральных солей и твердых частиц, т.е. из природных ПАВ [1–4]. Установлено, что металлпорфириновые комплексы образуют саму оболочку, а твердые частицы (песок, глина, известняк и др.) повышают ее прочность [3, 4]. Анализ состава этих оболочек, образующихся на поверхности капель воды в сырой нефти различных месторождений, показывает, что основными стабилизаторами эмульсий являются асфальтены и смолы. Структура, состав и физико-химические свойства асфальтенов приведены в работах [11–13]. Формирование на поверхности капель воды адсорбционного слоя с упругими и вязкостными свойствами способствует стабилизации нефтяных эмульсий [13]. Следовательно, стабильность нефтяных эмульсий является результатом физического барьера, препятствующего разрыву пленки. В этом случае энергия столкновения между каплями недостаточна для разрушения адсорбционного слоя [14]. Механизм образования на поверхности капель адсорбционных пленок включает следующие стадии.

1. Диффузионный перенос массы вещества (асфальтенов) из объема нефти к поверхности капель воды. В работе [15] поток I

массы на поверхность движущейся капли в единицу времени для $Re = Ua_r/\nu \ll 1$ определен как

$$I = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \left[\frac{D}{a_r} \frac{\eta_c}{\eta_c + \eta_d} \right]^{1/2} \times \times a_r^2 \Delta C \sqrt{U}, \quad (1)$$

где η_c, η_d — вязкость дисперсионной среды и капели; D — коэффициент молекулярной диффузии, $\Delta C = C_0 - C_s$; C_0, C_s — содержание асфальтенов и смол соответственно в объеме и на поверхности; U — скорость движения капли; Re — критерий Рейнольдса.

Положив, что изменение массы адсорбированного слоя определяется как $dm/d\tau = I$, интегрируя получим $m - m_0 = I\tau$ (τ — время пребывания, m_0 — начальная масса адсорбированного слоя, принимаемая равной нулю). Тогда положив $m = 1/6\pi\rho_a(a_r + 2\Delta)^3 - 1/6\pi\rho_a a_r^3$ и учитывая незначительность членов разложения второго и третьего порядка малости ($\Delta/a_r \ll 1$), имеем $m \approx \pi\rho_a a_r^3 \Delta/a_r = I\tau$. С учетом выражения (1) толщину адсорбированного слоя определим в виде

$$\frac{\Delta}{a_r} \approx \frac{1}{\sqrt{6\pi}} \left[\frac{1}{Re} \frac{1}{1 + \gamma} \right]^{1/2} \left(\frac{\Delta C}{\rho_a} St \right), \quad (2)$$

где Δ — толщина адсорбционного слоя; $\gamma = \eta_c/\eta_d$; $Re = Ua_r/D$ — число Пекле; $St = Ut/a_r$ — число Струхала; ρ_a — плотность адсорбированного слоя.

Из уравнения (2) следует, что толщина адсорбированного слоя зависит от диффузии частиц к поверхности капли, размера и подвижности поверхности капель и от концентрации асфальтенов в объеме потока. Для значений $Re = 10^4 - 10^5$ ($\Delta \approx 10^{-10} - 10^{-9}$ м²/с), $\gamma = 0,8$, $\Delta C/\rho_a \approx 10^{-5}$, $St = 10^4 - 10^5$, из уравнения (2) получим $\Delta/a_r \approx 0,1 - 0,15$. Большие значения числа Re , являющиеся следствием малых величин коэффициента диффузии частиц в жидкости, в некоторых случаях определяют преобладание конвективного

переноса вещества над диффузионным. Дальнейшее уплотнение адсорбционного слоя под действием внешних возмущений и химических превращений способствует увеличению плотности слоя и «старению» эмульсий. Несмотря на незначительную толщину адсорбционного слоя по сравнению с размером капли, прочность этого слоя на поверхности капель в различных нефтях колеблется в пределах 0,5–1,1 Н/м².

2. Адсорбция вещества на поверхности капель.

3. Десорбция и разрушение адсорбционного слоя с участием ПАВ. Если скорости адсорбции и десорбции малы по сравнению со скоростью подачи вещества к поверхности капли, процесс образования адсорбционного слоя лимитируется процессами адсорбции и десорбции. Предположим, что концентрация адсорбированного вещества составляет в объеме C_0 , а на поверхности — Γ . По аналогии с выводом уравнения Ленгмюра, можно предположить, что скорость адсорбции вещества на поверхности капли равна $W_A = \beta C_0(1 - \Gamma/\Gamma_\infty)$, а скорость десорбции равна $W_D = \alpha\Gamma$, тогда в равновесном состоянии ($W_A = W_D$), имеем

$$\Gamma = \frac{KC_0}{1 + K_0C_0}, \quad (3)$$

где α, β — некоторые постоянные, зависящие от температуры; $K = \beta/\alpha$; $K_0 = \beta/\alpha\Gamma_\infty$; Γ_∞ — максимальное насыщение поверхности капли.

Уравнение (3) хорошо согласуется с экспериментальными данными, полученными для нефтей различных месторождений. На рис. 2 представлена изотерма адсорбции ($T = 40^\circ\text{C}$) асфальтенов на поверхности капель воды [16] для северокавказских нефтей (точки) и расчетные значения (сплошные линии) по уравнению (3), где $K = 55$, $K_0 = 0,5$.

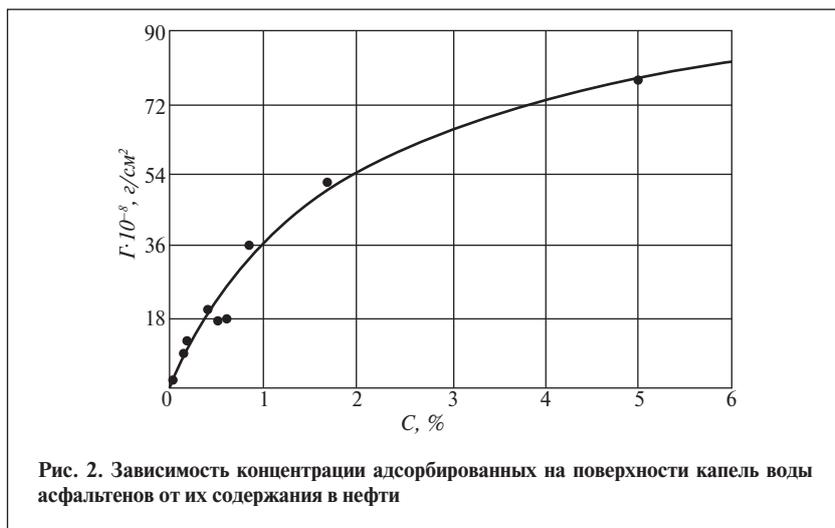


Рис. 2. Зависимость концентрации адсорбированных на поверхности капель воды асфальтенов от их содержания в нефти

Для разрушения адсорбционных пленок в объеме потока используют различные деэмульгаторы — ПАВ, характеризующиеся высокой поверхностной активностью в процессе адсорбции. Механизм разрушения адсорбционных пленок состоит в диффузионном переносе деэмульгатора к поверхности пленки, последующей адсорбции и проникновении деэмульгатора в объем пленки, образовании дефектов и трещин в ее структуре, изменении поверхностного натяжения и снижении прочностных свойств пленки. Этот процесс качественно изменяет реологические свойства пленок на границе раздела нефть—вода. Дальнейшее разделение нефтяных эмульсий определяется частотой столкновения капель, утончением и разрывом межфазной пленки.

При фиксировании двух капель в результате их столкновения, образовавшаяся под действием различных сил межфазная пленка утончается до некоторой критической толщины и разрывается с последующим слиянием капель (см. рис. 1). Полагая, что течение в пленке ламинарное, уравнение переноса импульса можно записать в виде:

$$-\frac{\partial P}{\partial r} + \frac{\eta}{gr^2} \frac{\partial^2 V_r}{\partial \theta^2} + \frac{\eta}{g} \frac{\partial^2 V_r}{\partial x^2} = 0; \quad (4)$$

$$-\frac{1}{r} \frac{\partial P}{\partial \theta} + \frac{2\eta}{gr^2} \frac{\partial V_r}{\partial \theta} = 0; \quad (5)$$

$$\frac{\partial V_x}{\partial x} + \frac{1}{r} \frac{\partial(rV_r)}{\partial r} = 0, \quad (6)$$

где P — давление в пленке; V_r, V_x — составляющие скорости течения в пленке; η — вязкость пленки; θ — полярный угол; r — переменный радиус-координата.

Краевыми условиями для решения этих уравнений являются

$$\begin{aligned} x &= \delta, \\ -\eta \frac{\partial V_r}{\partial r} &= \frac{d\sigma}{dr} + \frac{1}{R_K \sin \theta} \frac{\partial \sigma}{\partial \theta}, \end{aligned} \quad (7)$$

где δ — толщина пленки; σ — коэффициент поверхностного натяжения.

Последнее условие определяет наличие конвективного течения в пленке согласно эффекту Марангони [17–19]. Эффект Марангони можно рассматривать как термокапиллярное течение за счет изменения температуры T в пленке

$$\text{grad} \sigma(r, \theta) = \frac{\partial \sigma}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial \sigma}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial \theta},$$

и конвективное течение в результате изменения концентрации C деэмульгатора

$$\text{grad} \sigma(r, \theta) = \frac{\partial \sigma}{\partial C} \frac{\partial C}{\partial r} + \frac{\partial \sigma}{\partial C} \frac{\partial C}{\partial \theta}.$$

Дифференцируя (5) по θ

$$\frac{\partial^2 V_r}{\partial \theta^2} = \frac{r}{2\eta g} \frac{\partial^2 P}{\partial \theta^2},$$

и подставляя в уравнение (4) получим

$$\frac{\eta}{g} \frac{\partial^2 V_r}{\partial x^2} = \frac{\partial P}{\partial r} - \frac{1}{2r} \frac{\partial^2 P}{\partial \theta^2}. \quad (8)$$

Интегрируя дважды уравнение (6) и используя краевые условия (7), получим

$$\begin{aligned} V_r &= \frac{g}{\eta} \left(\frac{\partial P}{\partial r} - \frac{1}{2r} \frac{\partial^2 P}{\partial \theta^2} \right) \left(\frac{x^2}{2} - \delta x \right) - \\ &\quad - \frac{x}{\eta} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial r} + \frac{1}{R_K \sin \theta} \frac{\partial \sigma}{\partial \theta} \right). \end{aligned} \quad (9)$$

Решая уравнение (6) с учетом (9) при условии, что $\partial^2 \sigma / \partial r^2$ — незначительная величина, получим

$$\begin{aligned} V_x &= \frac{d\delta}{dt} = -\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \int_0^\delta r V_r dx = \\ &= \frac{g\delta^3}{3\eta r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \left(\frac{\partial P}{\partial r} - \frac{1}{2r} \frac{\partial^2 P}{\partial \theta^2} \right) \right] + \\ &\quad + \frac{\delta^2}{2\eta r} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial r} + \frac{1}{R_K \sin \theta} \frac{\partial \sigma}{\partial \theta} \right). \end{aligned} \quad (10)$$

Волновое уравнение (10) определяет распределение скорости жидкости в пленке или изменение толщины пленки в зависимости от давления и распределения поверхностного натяжения. Следует отметить, что в работе [19] данное уравнение предложено в несколько иной форме: не учитывается распределение давления и поверхностного натяжения в зависимости от θ . Пренебрегая вторыми производными $\partial^2 P / \partial \theta^2$ и $\partial^2 \sigma / \partial r^2$, получим

$$\begin{aligned} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial P}{\partial r} \right) &= \frac{3\eta}{g\delta^3} V_x - \\ &- \frac{3}{2g\delta r} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial r} + \frac{1}{R_K \sin \theta} \frac{\partial \sigma}{\partial \theta} \right). \end{aligned} \quad (11)$$

Дважды интегрируя уравнение (11) при условии, что $r = R_K, P = P_0(R_K)$, получим

$$P(r) = P_0(R_K) + \frac{3V_x \eta}{2\delta^3 g} (R_K^2 - r^2) -$$

$$-\frac{3}{2g\delta} \left(\Delta\sigma(r) \ln \frac{r}{R_k} + \frac{r}{R_k} \frac{\partial\sigma}{\sin\theta \partial\theta} \right), \quad (12)$$

где $P_0(R_k)$ — внешнее давление на периферии пленки.

Сила, действующая на межфазную пленку при равномерном распределении вещества по радиусу $\Delta\sigma(r) \approx 0$, равна

$$F = \int P(r) ds \approx P_0 \pi R_k^2 + \frac{3\pi V_x \eta R_k^4}{2g \delta^3} - \frac{\pi R_k^2}{g\delta \sin\theta} \frac{\partial\sigma}{\partial\theta}, \quad (13)$$

где s — переменная поверхность капли.

Полагая, что $\Delta P = F - P_0 \pi R_k^2$, определим

$$V_x = \frac{2g\delta^3}{3\pi\eta R_k^4} \Delta P + \frac{2\delta^2}{3\eta R_k^2 \sin\theta} \frac{\partial\sigma}{\partial\theta}. \quad (14)$$

Полагая, что $d\sigma/dt \approx V_x$, запишем уравнение утончения межфазной пленки

$$\frac{d\delta}{dt} = \frac{2g\Delta P}{3\pi\eta R_k^4} \delta^3 + \frac{2\delta^2}{3\eta R_k^2 \sin\theta} \frac{\partial\sigma}{\partial\theta}. \quad (15)$$

Для ΔP запишем следующее выражение:

$$\Delta P = (P_D + P_K) \pi R_k^2 + \Pi,$$

где P_D , P_K — динамическое и капиллярное давления, действующие в пленке; Π — расклинивающее давление, определяемое как $\Pi = -Aa_r/6\sigma^2$ для сферической капли и $\Pi = -AR_k^2/6\sigma^3$ для деформируемых капель; A — константа Ван-дер-Ваальса–Гаммакера ($A \approx 10^{-21}$ Дж) [20, 21].

Учитывая вышеизложенное, уравнение (15) представим в виде

$$\frac{d\delta}{dt} = b_1 \delta^3 + b_2 \delta^2 - b_3 \delta, \quad (16)$$

$$t = 0, \delta = \delta_0,$$

где

$$b_1 = \frac{2gP_D}{3\eta R_k^4},$$

$$b_2 = \frac{2}{3\eta R_k^2} \left(2\sigma + \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial\sigma}{\partial\theta} \right),$$

$$\text{и } b_3 = \frac{1}{9} \frac{Aa_r g}{\pi\eta R_k^4}.$$

Общее решение уравнения (16) представляем в следующем виде:

$$\ln \frac{\delta^2 b_1 \delta_0^2 + b_2 \delta_0 - b_3}{\delta_0^2 b_1 \delta^2 + b_2 \delta - b_3} - \frac{b_2}{\sqrt{\Delta}} \times \ln \frac{(2b_1 \delta + b_2 - \sqrt{\Delta})(2b_1 \delta_0 + b_2 + \sqrt{\Delta})}{(2b_1 \delta + b_2 + \sqrt{\Delta})(2b_1 \delta_0 + b_2 - \sqrt{\Delta})} = -2b_3 t, \quad (17)$$

где

$$\Delta = \frac{2}{9\eta^2 R_k^2} \left[\frac{g^2 P_D A a_r}{\pi R_k^4} + 2 \left(\frac{\sigma}{3} + \Delta\sigma \right)^2 \right].$$

Решение уравнения (17) для определения изменения толщины межфазной пленки $\delta(t)$ представляет собой сложную задачу, в связи с чем рассмотрим его частные решения для тонких и толстых пленок.

1. Для тонких пленок можно предположить, что $P_D \ll P_K$ — $\Pi/\pi R_k^2$. В этом случае решение уравнения (16) можно представить как частный случай (17)

$$\delta(t) = \frac{\delta_0 \exp(b_3 t)}{1 + \beta_1 \delta_0 (\exp(-b_3 t) - 1)}, \quad (18)$$

где

$$\beta_1 = \frac{b_2}{b_3} = \frac{6\pi R_k^2}{A a_r g} \left(2\sigma + \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial\sigma}{\partial\theta} \right).$$

Для весьма тонких пленок решение (16) можно представить в виде

$$\delta(t) \approx \delta_0 \exp(-b_3 t). \quad (19)$$

В случае деформируемых капель имеем

$$\delta(t) \approx \delta_0 - b_2 t, \quad (20)$$

где $\beta_2 = \frac{Ag}{9\pi\eta\delta_0 R_k^2}$.

2. Для толстых пленок можно предположить, что $(P_D + P_K) \gg$

$\Pi/\pi R_k^2$. Важно отметить, что основными силами, определяющими разрыв межфазной пленки большой толщины, являются силы, обусловленные пульсационными скоростями, т. е. гидродинамические силы. При условии $P_D \gg P_K$ решение представится в виде

$$\delta(t) = \frac{\delta_0}{\sqrt{1 + \beta_3 t}}, \quad (21)$$

где $\beta_3 = \frac{2 P_D g \delta_0}{3 \eta R_k^2}$.

Если $P_D \ll P_K$, то имеем

$$\delta(t) = \frac{\delta_0}{1 + b_2 \delta_0 t}. \quad (22)$$

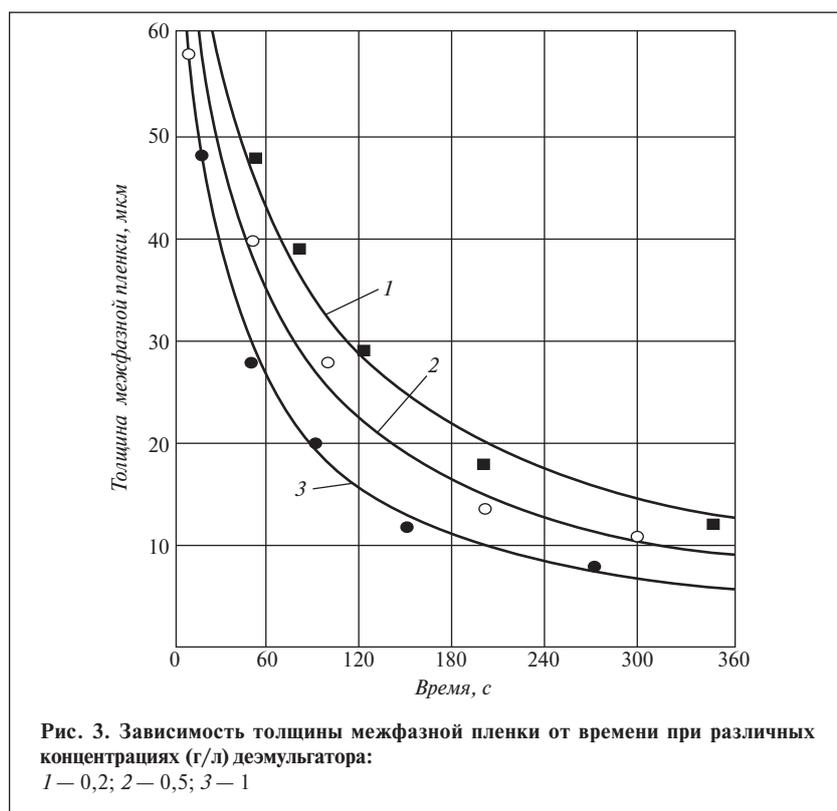
Уравнения (18)–(22) могут использоваться в практических расчетах толщины межфазной пленки для частных случаев. Как следует из уравнения (18), эффект Марангони является частной поправкой к коэффициенту поверхностного натяжения в коэффициенте b_2 , хотя он может оказать существенное влияние на характер течения и на распределение скорости в межфазной пленке.

Сравнение расчетных и экспериментальных данных об утончении межфазной пленки [22] показало (рис. 3), что для больших значений толщины пленки наиболее применимо уравнение (18) с коэффициентом $b_3 = 1,2 \cdot 10^{-4}$, и следующими значениями коэффициента β_2 в зависимости от концентрации C (г/л) деэмульгатора:

C	β_2
0,2	1,55
0,5	2,25
1	3,65
1,2	6,95

Для весьма тонких пленок применимо выражение (19) с коэффициентом $b_3 = 2,475 \cdot 10^{-3}$.

Наличие двумерного давления и сложность его распределения на поверхности пленки с учетом



уравнения (12) показывают, что при утончении пленки эффект Марангони в некоторой степени способствует стабилизации нефтяных эмульсий. Как следует из

уравнения (18) и формулы для определения коэффициента b_1 эффект Марангони способствует временной стабилизации межфазной пленки. В любой точке,

где в результате влияния внешних сил пленка утончается, возникает локальное увеличение поверхностного натяжения, противодействующее ее утончению. Как следует из формул (18), (19) и выражения для расчета b_3 , увеличение вязкости пленки способствует ее стабилизации.

Процесс утончения и разрыва пленки носит спонтанный характер и, как отмечено в работе [23], вероятность разрыва пленки обратно пропорциональна ее толщине. В разрушении адсорбционных и межфазных пленок важную роль играют гидродинамические силы P_D , вызывающие турбулентность, и высокочастотные турбулентные пульсации. Последние способствуют механическому ослаблению адсорбционной пленки и межмолекулярных связей между ее компонентами, снижению прочности и разрушению пленки в результате деформации (растяжения, сжатия) этих связей, а также улучшению условий взаимного эффективного столкновения (увеличению частоты столкновений) и коалесценции капель [5, 9].

Models are proposed for the thinning of an interphase film in petroleum emulsion separation processes, taking account of the Marangoni effect and the asphaltene content. The thickness of the adsorption layer on the surface of a drop is estimated. The computational and experimental data on the time dependences of the interphase film thickness are compared.

Key words: emulsion, coalescence, separation, drop, surface film.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lissant L. Emulsion and Emulsion Technology. — New York: Marsel Dekker, 1976.
2. Sjoblom J., Urdahl O., Hoiland H. et al. — Progress in Colloid and Polymer Science. — 1990. — V. 82. — P. 131–139.
3. Позднышев Г. Н. Стабилизация и разрушение нефтяных эмульсий. — М.: Недра, 1982. — 221 с.
4. Тронов В. П. Разрушение эмульсий при добыче нефти. — М.: Недра, 1974.
5. Kelbaliyev G., Sarimeseli A. — J. of Dispersion Science and Technology. — 2006. — V. 27. — P. 443–456.
6. Migashitani K., Yamauchi K., Mastuno Y. — J. Chem. Eng. — 1985. — V. 18. — P. 299–304.
7. Colaloglou C. A., Tavlarides I. I. — Chem. Eng. Science. — 1977. — V. 32. — P. 1289–1297.
8. Soo S. L. Fluid Dynamics of Multiphase Systems. — London: Blaisdell Publishing, 1970.
9. Ceylan S., Kelbaliyev G., Ceylan K. — Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. — 2003. — V. 212. — P. 285–295.
10. Sarimeseli A., Kelbaliyev G. — Chem. Eng. Science. — 2004. — V. 59. — P. 1233–1240.
11. Hirschberg A., DeJong N. L., Schipper B. A. et al. — Society of Petroleum Engineers. — 1984. — V. 24. — N 3. — P. 283–293.
12. Laux H., Rahiman I., Browarzik D. — Petroleum Science and Technology. — 2001. — V. 19. — N 9/10. — P. 1155–1156.
13. Mulhins O. C., Shey E. Y. Structures and Dynamics of Asphaltenes. — New York: Plenum Press, 1998.
14. McLean J., Kilpatrick P. K. — J. of Colloid and Interface Science. — 1997. — V. 189. — N 2. — P. 242–253.
15. Levich V. G. Physicochemical Hydrodynamics. — Canada: Prentice-Hall, 1962.

16. *Ермаков С. А., Мордвинов А. А.* — Нефтегазовое дело. — 2007. — № 10. — С. 1–9.
17. *Wegener M., Fevre M., Wang Z. et al.* — In: 6th International Conference of Multiphase Flow, Leipzig, Germany, 2007.
18. *Fanton X., Cazabat A. M., Quyrin D.* — Langmuir. — 1996. — V. 12. — P. 5875–5880.
19. *Leo L. Y., Matar O. K., Perez de Ortir E. S. et al.* — Chem. Eng. Sci. — 2002. — V. 57. — P. 3505–3520.
20. *Scheludko A.* — Colloid Interface Sci. — 1967. — V. 11. — P. 391–464.
21. *Chen J. D., Slattery J. C.* — AIChE Journal. — V. 28. — N 6. — P. 955–963.
22. *Петров А. А., Благов С. А.* — ХТТМ. — 1969. — № 5. — С. 25–32.
23. *Sherman Ph.* Emulsion Science. — London and New York: Academic Press, 1968.

Вниманию авторов!

Требования к оформлению и представлению материалов для публикации

1. К статье должны быть приложены реферат (не более 10 строк) на русском и английском языках и список ключевых слов.

2. Объем статьи не должен превышать 10 страниц, включая таблицы, список литературы и подписанные подписи.

3. Материалы для публикации должны быть представлены в двух видах: текст, набранный в программе Microsoft Word на листах формата А4, распечатанный на принтере; дискета или компакт-диск с тем же текстом (файлы формата DOC или RTF), можно также прислать статью по электронной почте. Рисунки представляются в формате EPS или TIFF (300 dpi, CMYK или grayscale), за исключением рисунков, сделанных в программах Microsoft Office (Excel, Visio, PowerPoint и т. д.), которые представляются в оригинале.

4. Текст статьи должен быть распечатан в двух экземплярах через два интервала на белой бумаге формата А4. Слева необходимо оставлять поля шириной 4–5 см. Страницы должны быть пронумерованы.

5. Графическая информация представляется в черно-белом цвете (за исключением фотографий). Дублирование данных в тексте, таблицах и графиках недопустимо.

6. Графический материал должен быть выполнен четко, в формате, обеспечивающем ясность всех деталей. Обозначение осей координат, цифры и буквы должны быть ясными и четкими. Необходимо обеспечить полное соответствие текста, подписей к рисункам и надписей на них.

7. Простые формулы следует набирать как обычный текст, более сложные — с использованием редактора формул программы MS Word. Нумеровать нужно формулы, на которые имеются ссылки в тексте. В то же время нежелательно набирать формулы или величины, располагающиеся среди текста, с помощью редактора формул.

8. При выборе единиц измерения необходимо придерживаться международной системы единиц СИ.

9. Список литературы приводится в конце рукописи на отдельном листе, в тексте указываются только номера ссылок в квадратных скобках, например [2]. Оформление библиографии должно соответствовать ГОСТ 7.1–76.

10. В начале статьи нужно указать полное название учреждения, в котором выполнена работа. Статья должна быть подписана всеми авторами.

11. К статье должны быть приложены следующие сведения: фамилия, имя и отчество (полностью), место работы, а также полный почтовый адрес (с индексом), адрес e-mail и номера телефонов каждого автора, нужно указать также адрес для переписки и контактный телефон.

Т. И. Наумова, В. А. Тыщенко, Г. В. Суровская, В. В. Григорьев
ОАО «Средневожский научно-исследовательский институт
по нефтепереработке»

Гигроскопичность масел на поли- α -олефиновой основе

Исследована гигроскопичность масел на поли- α -олефиновой основе. Насыщение влагой всех взятых для исследования масел достигается к 60 ч испытания. Установлена зависимость гигроскопичности масел от молекулярной массы олигомера. Наличие в маслах функциональных присадок не оказывает существенного влияния на их гигроскопичность, а наличие полярных соединений (продуктов старения) приводит к резкому (почти в два раза) увеличению гигроскопичности.

Ключевые слова: поли- α -олефиновые масла, гигроскопичность, температура, относительная влажность.

Наличие в смазочных и электроизоляционных маслах влаги отрицательно сказывается на их эксплуатационных свойствах, особенно резко снижаются диэлектрические характеристики электроизоляционных масел [1].

Увлажнение масел происходит не только при соприкосновении с водой, но и при поглощении ее из воздуха в процессе хранения, транспортирования и эксплуатации, что напрямую связано с их гигроскопичностью.

Качество масел играет важную роль при работе техники, в которой они применяются. Однако в литературе гигроскопичности электроизоляционных масел уделяется недостаточно внимания, хотя это свойство имеет не только научное, но и большое практическое значение.

Цель данной работы — исследование гигроскопичности масел на поли- α -олефиновой основе.

В качестве объектов исследования были выбраны:

- товарные поли- α -олефиновые масла различного уровня вязкости и разной молекулярной массы \bar{M}_n , выпускаемые ОАО «Нижнекамскнефтехим»: ПАОМ-4 ($\bar{M}_n = 400$), ПАОМ-6 ($\bar{M}_n = 600$), ПАОМ-12 ($\bar{M}_n = 1000$);

- стабилизированные антиокислителями товарные масла на основе поли- α -олефинов, выпускаемые ОАО «СвНИИ НП»: МДПН-С ($\bar{M}_n \approx 600$), МДПН-С2 ($\bar{M}_n \approx 1000$);

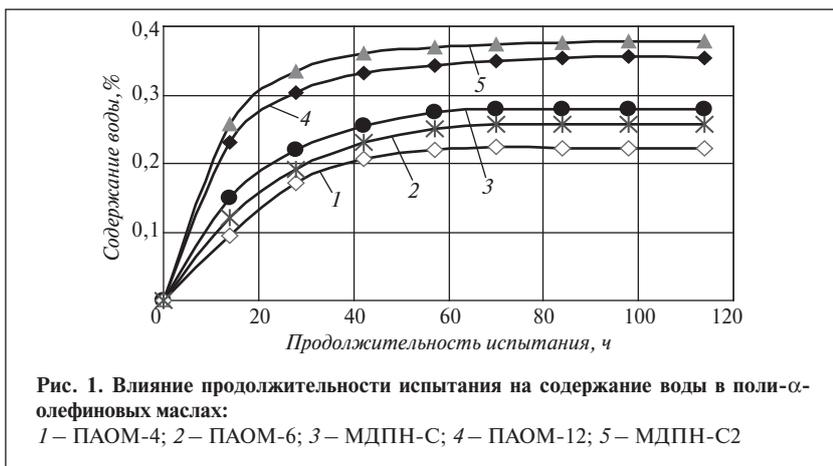
- образцы окисленных масел ПАОМ-4 и МДПН-С2 (степень окисления определяли по кислотному числу и тангенсу угла диэлектрических потерь при 90°С и 50 Гц).

Физико-химические характеристики исследуемых масел определяли стандартными методами, молекулярную массу \bar{M}_n —

криоскопическим методом, гигроскопичность — простым и доступным гравиметрическим методом, влагосодержание воздуха контролировали гигрометром типа ВИТ. Результаты приведены в таблице.

Для исключения влияния на показатель гигроскопичности масла влаги, содержащейся в исходных образцах, последние подвергали осушке в среде с хлоридом кальция. Испытания проводили следующим образом: в эксикаторы с дистиллированной водой и хлоридом кальция помещали открытые бюксы с маслом при исследуемых температуре и относительной влажности воздуха до полного насыщения. После испытания бюксы с маслом взвешивали на аналитических весах и определяли изменение массы образцов масла после насыщения влагой и осушки [2]. Гигроскопичность масла — про-

Масло	Вязкость, мм ² /с		Плотность при 20°С, кг/м ³	Показатель преломления n_D^{20}	Кислотное число, мг КОН/г	Тангенс угла диэлектрических потерь при 90°С и 50 Гц, %	Молекулярная масса \bar{M}_n
	при 40°С	при 100°С					
ПАОМ-4	17,1	3,9	817	1,455	0,08	0,4	392
ПАОМ-6	36,1	6,3	831	1,462	0,015	0,2	616
ПАОМ-12	172,3	19,4	842	1,47	0,02	0,25	1115
МДПН-С	36,2	6,2	832	1,462	0,015	0,2	616
МДПН-С2	99,3	12,8	840	1,468	0,02	0,2	1115
Окисленное							
ПАОМ-4	18,4	3,99	815	1,451	0,2	20	390
МДПН-С2	90,2	11,5	834	1,465	0,12	5	1112



центное содержание воды — рассчитывали экспериментально.

Для определения минимального времени насыщения образцов масел влагой была исследована зависимость поглощения влаги маслом от продолжительности испытания при температуре 20°C и относительной влажности 90%. Результаты исследования приведены на **рис. 1**.

Как видно, полное насыщение влагой всех исследованных масел в условиях испытаний достигается в течение 60 ч и при дальнейшем выдерживании образцов в атмосфере влажного воздуха поглощения влаги практически не происходит. Однако время поглощения влаги образцами разное. Наименьшими временем поглощения и гигроскопичностью характеризуется масло ПАОМ-4 с $\bar{M}_n = 392$: за 28 ч оно поглощает до 0,17% воды, затем процесс поглощения стабилизируется и к 60 ч испытания достигается полное насыщение масла. С увеличением молекулярной массы масла его гигроскопичность возрастает: поглощение влаги маслами ПАОМ-6 и МДПН-С достигает соответственно 0,19 и 0,22% за этот же промежуток времени. Максимальным временем поглощения влаги отличаются масла ПАОМ-12 и МДПН-С2 с $\bar{M}_n \approx 1000$. Количество в них влаги за одинаковый промежуток времени достигает 0,33%.

Полученные результаты показывают, что степень гигроскопичности масел зависит от молекулярной массы. Наличие в маслах МДПН-С и МДПН-С2 функциональных присадок не оказывает решающего влияния на их поведение [3].

Нами проверено влияние относительной влажности и температуры воздуха на степень гигроскопичности масел [1]. С этой целью были проведены исследования насыщения образцов масел в условиях изменения относительной влажности от 20 до 95% при температуре 20°C. Результаты исследований приведены на **рис. 2**.

Как видно, способность масел поглощать влагу зависит не только от их химического состава, но и от относительной влажности воздуха. С повышением относительной влажности при постоянной

температуре содержание воды в масле увеличивается линейно. Содержание растворенной воды в маслах при данной температуре находится в прямой зависимости от относительной влажности воздуха. Максимальное значение достигается при относительной влажности, равной 95%.

Зная гигроскопичность масла, определенную при 95%-ной относительной влажности, можно рассчитать его гигроскопичность при любой другой относительной влажности воздуха по уравнению [1]:

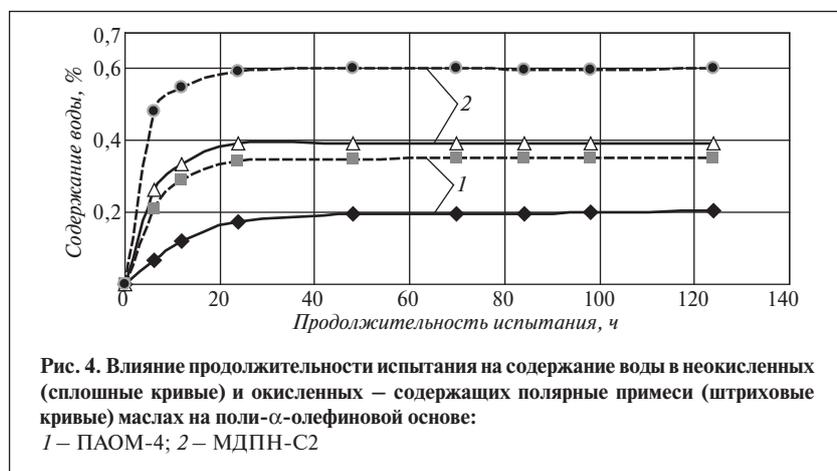
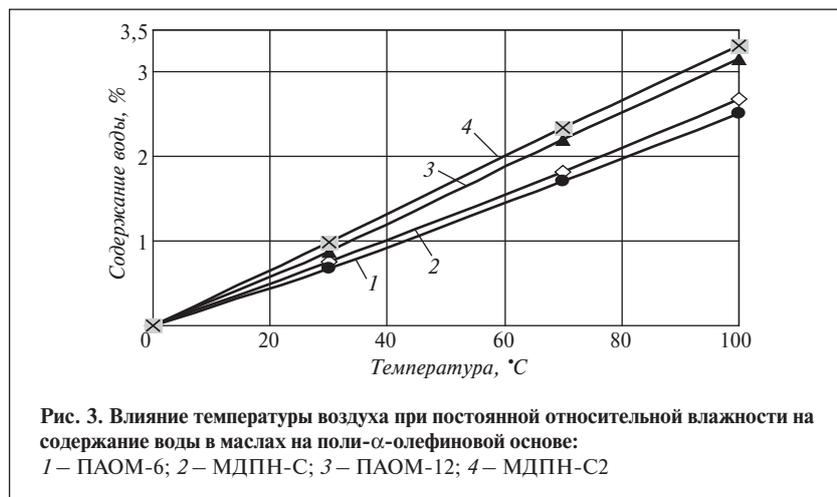
$$C = C_{\max} \Psi,$$

где C — гигроскопичность, % мас.; C_{\max} — максимальное содержание воды (гигроскопичность) в масле при данной температуре, % мас.; $\Psi = p_v/p^{\text{нас}}$ — относительная влажность воздуха, %; p_v — давление паров воды при данной температуре; $p^{\text{нас}}$ — давление насыщенных паров воды при данной температуре.

Эти расчеты позволяют прогнозировать гигроскопичность при различных условиях. Сопоставляя данные гигроскопичности и электроизоляционных характеристик, можно предусмотреть изменение качества масел в той или иной ситуации.

Влияние температуры на гигроскопичность масел при 90%-ной относительной влажности воздуха показано на **рис. 3**. Как видно,





характер зависимостей в исследованном интервале температур от 20 до 100°C присущ маслам с малой растворимостью воды, так как в таких маслах основным фактором растворимости является физическое «внедрение» молекул воды между молекулами углево-

дорода, определяемое в основном температурой последнего.

Известно, что в маслах при эксплуатации вследствие окислительного старения повышается содержание полярных примесей: спиртов, кислот и др. [4], что приводит к ухудшению электроизо-

ляционных свойств. Для исследования влияния этих соединений на гигроскопичность масла были взяты образцы окисленных масел ПАОМ-4 и МДПН-С2 с разными значениями кислотного числа (КЧ) и тангенса угла ($\text{tg}\delta$) диэлектрических потерь. Исследование проводили в сравнении с неокисленными маслами этих же марок при температуре 20°C и влажности воздуха 95%. Полученные данные (рис. 4) показывают, что за одинаковый промежуток времени окисленные масла ПАОМ-4 и МДПН-С2 (КЧ соответственно 0,2 и 0,12 мг КОН/г, $\text{tg}\delta$ – 20 и 5%) поглощают влаги примерно в 2 раза больше, чем эти же масла неокисленные (КЧ соответственно 0,08 и 0,02 мг КОН/г, $\text{tg}\delta$ – 0,4 и 0,2%).

Таким образом, все исследованные масла на поли- α -олефиновой основе в условиях испытания насыщаются влагой за 60 ч. При дальнейшем пребывании в атмосфере влажного воздуха они практически не поглощают влагу. Их гигроскопичность увеличивается с молекулярной массой. Наличие в маслах функциональных присадок не оказывает существенного влияния на их гигроскопичность.

Окисленные масла поглощают почти в 2 раза больше влаги, чем неокисленные. Наличие полярных соединений (продуктов старения) приводит к резкому увеличению гигроскопичности.

The hygroscopicity of poly- α -olefin based oils is studied. Moisture saturation of all oils used in this study is reached by 60 h into the tests. The dependence of the hygroscopicity of oils on the molecular mass of the oligomer is determined. The presence of functional additives in the oils does not greatly affect their hygroscopicity, while polar compounds (products of aging) sharply (almost two-fold) increase the hygroscopicity.

Key words: poly- α -olefin oils, hygroscopicity, temperature, relative moisture content.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Липштейн Р. А., Шахнович М. И. Трансформаторное масло. — М.: Энергия, 1968. — С. 182–193.
2. Ечин А. И., Новосартов Г. Т. и др. — Нефтепереработка и нефтехимия. — 1980. — № 2. — С. 25–26.
3. Ечин А. И., Новосартов Г. Т., Попова Е. А. — ХТТМ. — 1981. — № 4. — С. 26–28.
4. Головань Г. Д., Жиляев Т. Б., Панченко А. И. и др. — ХТТМ. — 1984. — № 8. — С. 18–20.

Сю Ге, Ян Ци-хе, Мао Хуи-хуи, Юн Чжи

Nanjing University of Technology,
Changzhou University (China)

Использование черного щелочного раствора для эмульгирования тяжелого сырья каталитического крекинга

Исследовано влияние эмульгирования тяжелого сырья на результаты процесса каталитического крекинга. Эмульгированное сырье готовили с использованием черного щелочного раствора и этого же раствора после частичной регенерации щелочи.

Определены характеристики эмульгированного сырья: поверхностное натяжение, динамическая вязкость, распределение капель по размерам и стабильность.

Приведены данные о конверсии и селективности процесса каталитического крекинга в реакторе с псевдооживленным слоем катализатора при использовании исходного тяжелого сырья и того же сырья с добавкой черного щелочного раствора в количестве 5% мас. Каталитический крекинг эмульгированного сырья отличается большей конверсией и селективностью по жидким продуктам. Выход жидких продуктов при крекинге эмульгированного сырья, содержащего 5% мас. черного щелока после частичной регенерации щелочи, возрастает с 66,73 до 71,3% мас., выход кокса снижается с 10,34 до 6,26% мас.

Ключевые слова: черный щелочной раствор, тяжелое сырье, эмульсия, каталитический крекинг.

Сульфатный и содовый методы являются основными в производстве целлюлозы. В обоих процессах волокна целлюлозы отделяются от лигнина посредством химических реакций, протекающих в автоклаве под давлением. Стружку или волокна древесины нагревают вместе с раствором, содержащим главным образом гидроксид натрия. В процессе сульфатной варки целлюлозы в автоклаве для облегчения отделения лигнина от волокон целлюлозы, ускорения варки древесины и повышения механической прочности целлюлозы добавляют сульфид натрия [1]. Продуктами реакции являются целлюлозная масса и черный щелочной раствор. Более половины древесного сырья растворяется в отработанном черном щелочном растворе. На большей части современных предприятий черный щелочной раствор сжигают для регенерации реагентов и рекуперации тепла его органической составляющей.

Компоненты древесины: лигнин и гемицеллюлозу можно выделить из варочного щелока экстракцией и использовать в качестве ценных реагентов [2–4]. Лигнин используют как биотопливо [5, 6], вяжущее, диспергатор и эмульгатор [7], в производстве фенольной смолы [8–12] и углеродных волокон [13–15], как водостойкую добавку в производстве крафт-бумаги [16, 17]. Гемицеллюлозу используют в производстве гидрогелей [18, 19], защитных пленок [20, 21], добавок к бумаге [22–24].

Эмульгирование применяют для получения аэрозолей [25, 26]. В присутствии эмульгатора смесь воды и нефти образует стабильную эмульсию вода в нефти. При прохождении через устройство для ввода сырья в реактор эмульсия разделяется на капли размером от 40–60 до 5–10 мкм в результате микровзрывов [27–29]. Диспергирование эмульсии увеличивает поверхность контактирования сырья и катализатора в процессе каталитиче-

ского крекинга, в результате чего количество образующегося на поверхности катализатора кокса уменьшается, а выход легких продуктов увеличивается.

Лигносульфонаты используют как стабилизаторы эмульсий нефть в воде [30, 31]. В настоящей работе для эмульгирования сырья каталитического крекинга — смеси мазута и вакуумного дистиллята в массовом отношении 3:1, использовали черный щелочной раствор и этот же раствор после частичной регенерации щелочи. Черный щелок является эффективным, недорогим и безопасным эмульгатором сырья каталитического крекинга. Его использование позволяет решить проблему очистки загрязненной воды. Использование эмульгированного тяжелого сырья обеспечивает уменьшение негативного воздействия сырья на катализатор крекинга, что увеличивает продолжительность его эксплуатации.

Тяжелое сырье каталитического крекинга было получе-

но с нефтеперерабатывающего предприятия Yangzi Petro-chem. Co. Ltd, Taizhou Refine Factory (Китай), черный щелочной раствор — с Weifang paper mill (Китай). Характеристики сырья крекинга: плотность при 20°C — 861,8 кг/м³, динамическая вязкость при 40°C — 50 мПа·с, поверхностное натяжение — 39 мН/м, коксусность — 7% мас. Характеристики черного щелока после частичной регенерации щелока (образец 1): рН — 6,14, содержание твердого вещества — 2,15% мас., плотность при 15°C — 1013 кг/м³, внешний вид — жидкость каштанового цвета. Характеристики исходного черного щелока (образец 2): рН — 9,16, содержание твердого вещества — 2,17% мас., плотность при 15°C — 1006 кг/м³, внешний вид — жидкость коричневого цвета.

Тяжелое сырье выдерживали при 80°C в течение 10 мин до достижения текучего состояния. Черный щелок вводили в сырье при перемешивании в течение 15 мин с получением стабильной эмульсии.

Каталитический крекинг проводили при атмосферном давлении и температуре 450°C в реакторе с псевдооживленным слоем катализатора, изготовленном Beijing Torch Petrochemical Corp. (г. Пекин). В реактор загружали 100 г катализатора LOB-16, полученного из Ланьчжоу. Отношение катализатор : эмульсия составляло 5:1.

Изотермы адсорбции азота на катализаторе получали с помощью прибора Micromeritics ASAP 2000 (Micromeritics Instrument Corp, США). Перед проведением исследования катализатор дегазировали при 115°C в течение 8 ч. Удельную поверхность катализатора $S_{\text{ВЕТ}}$ вычисляли по уравнению Брунауэра, Эммета и Теллера (БЭТ). Распределение пор по радиусу и анализ мезопор проводили с использованием кривой десорбции изотермы по методу Баррет–Джойнер–Халенда (БДХ).

Распределение капель эмульсии по размерам получали с использованием биологического микроскопа (Chongqing Photoelectric Co. Ltd., Китай) при увеличении в 1000 раз. Кажущуюся динамическую вязкость эмульсий определяли на ротационном вискозиметре, изготовленном в Университете Тонгжи (Китай). Поверхностное натяжение эмульсий определяли на приборе, изготовленном на заводе контрольно-измерительной аппаратуры г. Ченгде (Китай).

Характеристики эмульсий, содержащих образцы 1 и 2 черного щелока, приведены в **табл. 1**. В состав черного щелока входит лигнин — комплексное соединение, содержащее несколько функциональных групп: полярные фенольную и альдегидную и неполярную арильную. Лигнин характеризуется поверхностными свойствами, аналогичными свойствам неионогенных поверхностно-активных

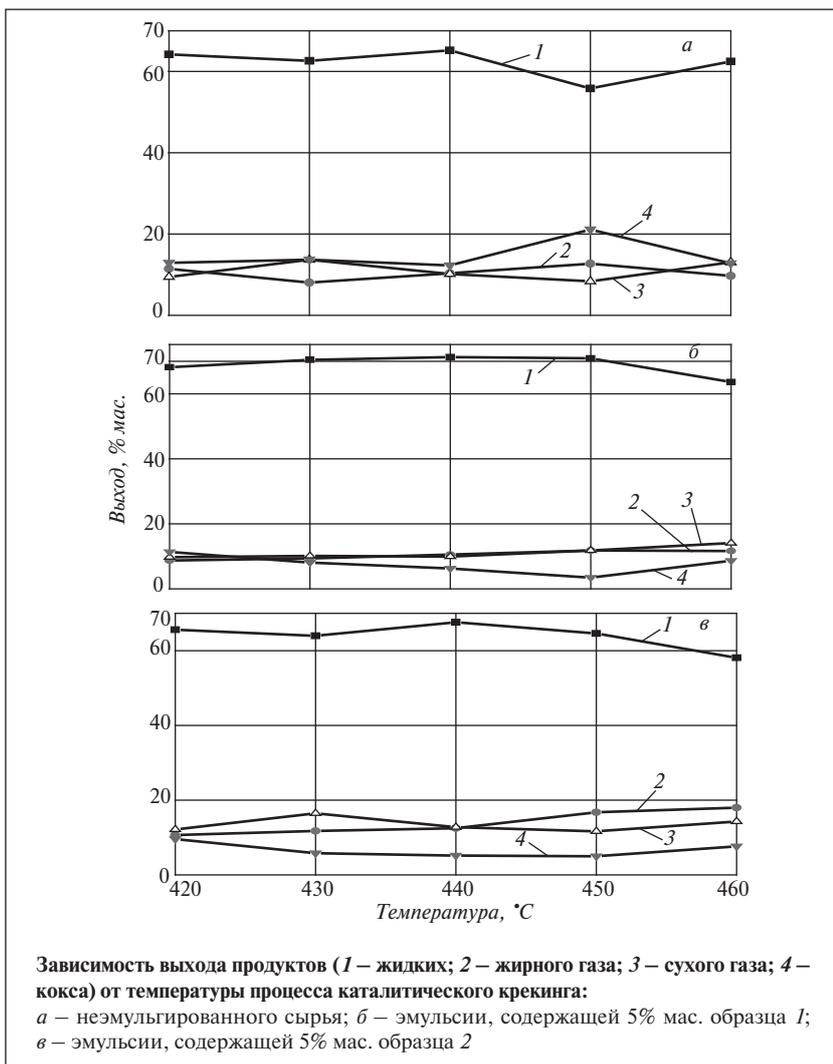
веществ. Таким образом, черный щелок снижает поверхностное натяжение эмульгированного тяжелого сырья и улучшает стабильность эмульсии.

С увеличением содержания в эмульсии черного щелока с 3 до 5% мас. ее поверхностное натяжение и динамическая вязкость повышаются, а стабильность снижается. Поскольку содержание лигнина в черном щелоке невелико (2,15% мас.), увеличение содержания в эмульсии черного щелока приводит, прежде всего, к повышению содержания воды, а не лигнина. Избыточное содержание воды увеличивает вероятность слияния ее капель и снижает стабильность эмульсии. Таким образом, оптимальное содержание в эмульсии черного щелока составляет 3–5% мас.

Каталитический крекинг неэмульгированного сырья проводили в интервале температур 430–470°C. На **рисунке**, а приведена зависимость выхода продуктов реакции от температуры. Видно, что вначале с повышением температуры селективность процесса относительно жидких продуктов увеличивается, достигает максимума при 450°C и затем снижается. Селективность относительно сухого и жирного газов изменяется незначительно с температурой, в то время как наблюдается тенденция к уменьшению селективности по коксу, т. е. увеличение его выхода с повышением температуры. Это

Таблица 1

Содержание черного щелока в эмульсии, % мас.	Поверхностное натяжение, мН/м	Динамическая вязкость при 40°C, мПа·с	Размер капель, мкм	Стабильность, сут.
Эмульсии, содержащие черный щелок				
<i>образец 1</i>				
3	38,3	49	1–4, гомогенная система	Более 7
5	38,8	52	То же	5
10	39,1	56	2–6, гетерогенная система	2
<i>образец 2</i>				
3	38,6	65	1–4, гомогенная система	Более 7
5	38,7	67	То же	5
10	39,3	74	2–6, гетерогенная система	3



обусловлено эндотермическим эффектом реакций крекинга, и экзотермическим – побочных реакций. Таким образом, при температуре 450°C распределение выходов продуктов каталитического крекинга – наилучшее, а выход кокса – минимальный.

На рисунке, *б* приведена зависимость выхода продуктов крекинга эмульсии, содержащей 5% мас. образца 1 (эмульсия I), от температуры. Видно, что при повышении температуры с 420 до 460°C селективность процесса относительно жидких продуктов изменяется плавно. С повышением температуры выход сухого и жирного газов изменяется незначительно. Оптимальной для крекинга этого сырья является

температура 440°C, при которой селективность относительно жидких продуктов максимальна при относительно низком выходе кокса.

На рисунке, *в* приведена зависимость выхода продуктов крекинга эмульсии, содержащей 5% мас. образца 2 (эмульсия II), от температуры. Как видно, селективность относительно жидких продуктов увеличивается в интервале температур 420–440°C, достигая

максимума при 440°C, после чего селективность снижается. Выход сухого газа с повышением температуры увеличивается, жирного газа – уменьшается. Выход кокса снижается в интервале температур 420–450°C, после чего увеличивается. Оптимально проводить крекинг при температуре 440°C.

Далее проводили эксперименты для сравнения выхода продуктов каталитического крекинга неэмульгированного сырья и эмульсий. Каталитический крекинг эмульсий осуществляли при 440°C, неэмульгированного сырья – при 450°C. Отношение катализатор : сырье составляло 5:1, температура регенерации катализатора – 650°C, масса загружаемого в реактор сырья – 20 г, потери в материальном балансе – 2 г. Результаты экспериментов представлены в табл. 2. Видно, что максимальный выход (71,3% мас.) жидких продуктов наблюдается при крекинге эмульсии I, минимальный (66,73% мас.) – при крекинге неэмульгированного сырья. Процесс крекинга эмульсии II характеризуется высокими выходами сухого и жирного газов. Максимальный выход кокса (10,74% мас.) характерен для крекинга неэмульгированного сырья, минимальный (5,16% мас.) – для крекинга эмульсии II. Увеличение выхода жидких продуктов и снижение выхода кокса при крекинге эмульсий обусловлено лучшим диспергированием сырья. Большой выход жидких продуктов при крекинге эмульсии I объясняется ее кислотностью (рН черного щелока после регенерации части щелочи составляет 6,14). Активные центры катализа-

Таблица 2

Сырье	Выход, % мас.			
	жидких продуктов	жирного газа	сухого газа	кокса
Мазут	66,73	10,35	10,18	10,74
Эмульсия				
I	71,30	10,52	9,92	6,26
II	67,61	12,48	12,75	5,16

Таблица 3

Характеристики	Свежий катализатор	Регенерированный катализатор после крекинга	
		эмульсии I	мазута
Площадь, м²/г			
удельной поверхности	160	145	145
$S_{\text{ВЕТ}}$	157	141	142
микропор	101	97	92
по методу БДХ	61	51	53
Объем пор, см³/г			
удельный	0,15	0,14	0,13
микропор	0,047	0,045	0,043
по методу БДХ	0,12	0,11	0,11
Средний диаметр пор, Å			
средний (по БЭТ)	38	38	37
по методу БДХ	79	82	87

тора проявляют кислотные свойства, поэтому в качестве эмульгатора неэмульгированного сырья предпочтительнее использовать черный щелок после регенерации части щелока.

В процессе крекинга использовали смесь равновесного и свежего катализатора в массовом отношении 2:1. Результаты определения характеристик катализатора после регенерации приведены в табл. 3. Видно, что все характеристики катализатора, используемого для крекинга как

неэмульгированного сырья, так и эмульсии I, после регенерации ухудшаются.

По результатам выполненной работы можно сделать следующие выводы:

- черный щелок можно использовать в качестве эмульгатора тяжелого сырья каталитического крекинга;
- стабильность эмульсии, содержащей 3–5% мас. черного щелока, составляет не менее 5 сут.;
- оптимальная температура каталитического крекинга эмуль-

сии — 440°C, неэмульгированного сырья — 450°C;

• крекинг эмульсий по сравнению с крекингом мазута протекает с большими конверсией и выходом жидких продуктов и меньшим выходом кокса;

• черный щелок после частичной регенерации щелока является более эффективным эмульгатором тяжелого сырья, чем исходный черный щелок;

• эмульсия оказывает такое же влияние на катализатор, как и неэмульгированное сырье;

• использование черного щелока для приготовления эмульсий тяжелого сырья экологически безопасно.

Авторы выражают благодарность Scientific & Technical Department Jiangsu Province, P.R.C., Changzhou Scientific & Technical Bureau, Jiangsu Province, P.R.C. за финансовую поддержку (гранты GB2004023, CB20050080), а также поддержку от Heavy Oil Nation Laboratory open subject, China University of Petroleum, Beijing, P.R.C (номер контракта 2008-15).

It is well known that emulsification of heavy oil affects the catalytic cracking process. Emulsified oil was prepared using a black alkaline solution and this same solution after partial regeneration of the alkali. The properties of emulsified oil were determined: surface tension, dynamic viscosity, drop-size distribution, and stability. Data are presented on the conversion and selectivity of the catalytic cracking process in a reactor with a fluidized-bed of catalyst using the initial heavy oil and the same oil with 5 wt% black alkaline solution added. Catalytic cracking of the emulsified layer is distinguished by high conversion and selectivity with respect to the liquid products. The yield of liquid products during cracking of an emulsified layer, containing 5 wt% black alkaline solution after partial regeneration of the alkali, increases from 66.7 to 71.3 wt %, and the coke yield decreases from 10.34 to 6.26 wt %.

Key words: black alkaline solution, heavy oil, emulsion, catalytic cracking.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Marcelo Cardoso, eder Domingos de Oliveira, Maria Laura Passos. — Fuel. — 2009. — V. 88. — P. 756–763.
2. Fargues C., Mathias A., Rodrigues A. — Ind. Eng. Chem. Res. — 1996. — V. 35. — P. 28–36.
3. Van Heiningen A. — Pulp Paper Can. — 2006. — V. 107. — N 6. — P. 38–43.
4. Wising U., Stuart P. — Ibid. — P. 25–30.
5. Axelsson E., Olsson M. R., Bertsson T. — Nordic Pulp Paper Res. J. — 2006. — V. 21. — N 4. — P. 485–492.
6. Olsson M. R., Axelsson E., Bertsson T. — Ibid. — 476–484.
7. Gargulak J. D., Lebo S. E. — ACS Symp. Ser. — 2000. — V. 742. — P. 304–320.
8. Danielson B., Simonsson R. — J. Adhesion Sci. Technol. — 1998. — V. 12. — N 9. — P. 923–939.
9. Nada A. M. A., Yousef M. A., Shaffer K. A. et al. — Pigment & Resin Technol. — 1999. — V. 28. — N 3. — P. 143–148.
10. Sarkar S., Adhikari B. — J. Adhesion Sci. Technol. — 2000. — V. 14. — N 9. — P. 1179–1193.
11. Sellers T. Jr., McGinnis G. D., Rufin T. M. et al. — Forest Products J. — 2004. — V. 54. — N 9. — P. 45–51.
12. Villar J. C., Caperos A., Garcia-Ochoa F. — Wood Sci. Technol. — 2001. — V. 35. — P. 245–255.
13. Compere A. L., Griffith W. L., Leitten Jr. C. F. et al. — Proc. International SAMPE Technical Conference, SAMPE 2004. — P. 217–225.

14. Kadla J. F., Kubo S., Venditti R. A. et al. — Carbon. — 2002. — V. 40. — P. 2913–2920.
15. Kubo S., Kadla J. F. — J. Poly. Environ. — 2005. — V. 13. — N 2. — P. 97–105.
16. Antonsson S., Henriksson G., Johansson M. et al. — Ind. Crops. Prod. — 2008. — V. 27. — N 1. — P. 98–103.
17. Elegir G., Bussini D., Antonsson S. et al. — Appl. Microbiol. Biotechnol. — 2007. — V. 77. — N 4. — P. 809–817.
18. Gabriellii I., Gatenholm P., Glasser W.G. et al. — Carbohydr. Polym. — 2000. — V. 43. — N 4. — P. 367–374.
19. Soderqvist Lindblad M., Ranucci E., Albertsson A.-C. — Macromol. Rapid Commun. — 2001. — V. 22. — P. 962–967.
20. Hartman J., Albertsson A.-C., Soderqvist Lindblad M. et al. — J. Appl. Polym. Chem. — 2006. — V. 100. — P. 2985–2991.
21. Grondahl M., Eriksson L., Gatenholm P. — Biomacromolecules. — 2004. — V. 5. — P. 1528–1535.
22. Lima D. U., Oliveira R. C., Buckeridge M. S. — Carbohydr. Polym. — 2003. — V. 52. — P. 367–373.
23. Hannuksela T., Holmbom B., Mortha G. et al. — Nordic Pulp Paper Res. J. — 2004. — V. 19. — N 2. — P. 237–244.
24. Westbye P., Svanberg C., Gatenholm P. — Holzforschung. — 2006. — V. 60. — N. 2. — P. 143–148.
25. Lasheras J. C., Fernandez-Pello A. C., Dryer F. L. — Combustion Science and Technology. — 1979. — V. 21. — P. 1–14.
26. Yap L. T., Lashea S. J. C., Dryer F. L. — Symposium (International) on Combustion. — 1985. — V. 20. — N 1. — P. 1761–1772.
27. Toshikazu Kadota, Hajime Tanaka, Daisuke Segawa, et al. — Proceedings of the Combustion Institute. — 2007. — V. 31. — P. 2125–2131.
28. Masato Mikami, Naoya Kojima. — Ibid. — 2002. — V. 29. — P. 551–559.
29. Suk H. Chung, Joong S. Kim. — Symposium (International) on Combustion. — 1991. — V. 23. — N 1. — P. 1431–1435.
30. Gundersen S. A., Sjoblom J. — Encyclopedic Handbook of Emulsion Technology. — New York: Marcel Dekker, 1999.
31. Kosikova B., Duris M., Demianova V. — European Polymer Journal. — 2000. — V. 36. — P. 1209–1212.

Вниманию специалистов!

Т. В. Бухаркина, С. В. Вержичинская, Н. Г. Дигуров, Б. П. Туманян

ХИМИЯ ПРИРОДНЫХ ЭНЕРГОНОСИТЕЛЕЙ И УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Рассмотрены основные физико-химические свойства природных углеродсодержащих энергоносителей — углей, нефтей, углеводородных газов. Особое внимание отведено природным и синтетическим формам свободного углерода. Приведены механизмы химических превращений углеводородов в технологиях их переработки.

М.: Издательство «Техника», 2009. — 204 с.

В. Е. Емельянов, В. Н. Скворцов

МОТОРНЫЕ ТОПЛИВА: АНТИДЕТОНАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА И ВОСПЛАМЕНЯЕМОСТЬ

Приведены сведения о требованиях к качеству и технологии производства моторных топлив, методах оценки их детонационной стойкости и воспламеняемости, а также новейшие достижения техники в области усовершенствования установок и методов испытаний.

Книга является практическим руководством и для нефтесбытовых предприятий, и для работников автомобильного и воздушного транспорта и других отраслей, а также будет полезна широкому кругу инженерно-технических работников, аспирантам и студентам вузов и техникумов.

М.: Издательство «Техника», 2006. — 192 с.

А. М. Данилов

ВВЕДЕНИЕ В ХИММОТОЛОГИЮ

Книга посвящена применению топлив, масел, специальных жидкостей. Приведен обширный справочный материал по их физико-химическим и эксплуатационным свойствам. Изложены принципы создания и эксплуатации двигателей.

Книга адресована широкому кругу читателей.

М.: Издательство «Техника», 2003. — 464 с.

Е. Р. Шпербер, Т. Н. Боковикова, Д. Р. Шпербер, Д. И. Половых
ООО «ЭЗИП»,
Кубанский государственный технологический университет

Использование донных отложений мазутных резервуаров в производстве рельсовой смазки

Исследован состав донных отложений мазутных резервуаров. Предложено применять эти отложения в качестве жидкой основы при получении рельсовой смазки.

Ключевые слова: рельсовая смазка, базовое масло, загуститель, мазутные шламы.

Одной из ежедневных задач рельсового (трамвайного и железнодорожного) транспорта является необходимость переключения стрелок рельсовых путей. Для снижения износа изогнутых поверхностей, легкого переключения стрелок их необходимо смазывать. Для этого требуется недорогая рельсовая смазка с высокими эксплуатационными характеристиками. Немалое внимание отводится вопросам долговечности (сохранения свойств в процессе эксплуатации) и охраны окружающей среды. Все большее применение находят специализированные пластичные смазки, отвечающие конкретному назначению.

Пластичные смазки представляют собой пастообразные смазочные материалы [1]. Основной причиной их применения являются условия, при которых смазывание обычными жидкими маслами невозможно, либо нецелесообразно. Принцип смазывания заключается в том, что пластичные смазки благодаря своей структуре обладают прекрасными адгезионными свойствами, постепенно выделяют необходимое для смазывания трущихся поверхностей масло и длительное время удерживаются в узлах трения, в которых обычные жидкие масла не удерживаются.

Базовые масла — составной компонент (70–99%) смазки,

образующий дисперсионную среду. Применяют минеральные, синтетические и растительные масла. Ввиду того, что свойства смазок зависят от свойств масла, для получения смазок с необходимыми свойствами используют различные масла [2, 3].

Маловязкие масла применяются для приготовления смазок, используемых в быстроходных узлах, например в подшипниках качения. Минеральное вязкое масло повышает нагрузочную способность, липкость, лучше защищает от коррозии, повышает водостойкость смазки, лучше подавляет вибрацию, шум, но имеет плохие низкотемпературные свойства. Вязкое масло применяется в смазках, работающих в тяжелонагруженных тихоходных механизмах.

Проанализировав вязкостные характеристики донных отложений мазутных резервуаров, мы пришли к выводу, что по свойствам они подобны минеральному вязкому маслу. Донные отложения мазутных резервуаров (мазутные шламы) нерастворимы в воде, имеют пастообразное агрегатное состояние, нейтральную реакцию среды, их цвет близок к черному. Эти отложения содержат смолы, асфальтены, полициклические ароматические углеводороды, парафины, соединения серы, полиэферы, полиспирты и др. В от-

личие от шламов нефтяных амбаров и нефтешламов с очистных сооружений, мазутные шламы отличаются низким содержанием механических примесей, воды и высоким содержанием нефтепродуктов. Содержание серы в мазуте малосернистой нефти обычно не превышает 1% мас. Ниже приведены характеристики мазутных шламов:

содержание, % мас.
воды	3–17
механических примесей	1–10
нефтепродуктов	75–95
серы	0,7–3,5
температура вспышки в открытом тигле, °С	110–140
вязкость при 80°С, мм ² /с	60–110
зольность, %	0,05–1,5
плотность, кг/м ³	965–968

Высокое содержание в мазутном шламе воды объясняется необходимостью, в соответствии с правилами промышленной безопасности [4], продувки резервуара водяным паром в течение 72 ч перед его вскрытием для снижения концентрации паров нефтепродукта. Можно осуществлять продувку инертным газом, однако лишь небольшое количество заводов имеет собственные установки получения инертного газа.

Перечисленные преимущества и недостатки позволяют найти способ квалифицированной переработки мазутных шламов в смежных отраслях промышленности. Структурно-групповой состав, малая химическая активность большей части соединений мазутного шлама, значительное содержание углеводов свидетельствуют о том, что донные отложения мазутных резервуаров обладают антикоррозионными свойствами и могут быть использованы в качестве жидкой основы в углеводородных смазках.

Наш подход к утилизации мазутных шламов с получением смазки основан на улучшении физико-химических свойств шламов введением добавок. Для этого была исследована возможность применения различных загустителей.

Волокнистая структура загустителя обуславливает густоту, консистенцию и механическую стабильность смазки, а химическая структура — стойкость смазки к действию высоких температур. Доля загустителя в смазке составляет 2–20%. В качестве загустителей применяют простые, смешанные и комплексные мыла кальция, лития, натрия, бария, алюминия, а также твердые углеводороды, силикагели, полимеры и другие вещества.

В Западной Европе доля смазок, содержащих литиевые мыла, достигает 60%. Эти смазки обладают хорошим комплексом свойств и пригодны для смазывания большей части узлов трения: высокоскоростных и сильно нагруженных подшипников, узлов шасси, которые могут нагреваться до 120–130°C. Температура каплепадения литиевых смазок достигает 180°C. Благодаря сохранению работоспособности при температурах до минус 30°C, литиевые смазки считаются многоцелевыми и универсальными. Литиевые смазки водостойки, не

твердеют при продолжительном нагревании, достаточно долговечны, характеризуются высокой стабильностью эксплуатационных свойств.

Исходя из внушительного списка положительных качеств литиевых загустителей, для исследования нами были выбраны стеарат лития и оксистеарат лития.

Для разработки рельсовой смазки на основе мазутных отложений необходимо рассмотреть роль этих отложений в структурообразовании и формировании свойств смазки. Известно, что важнейшие эксплуатационные характеристики смазок определяются типом загустителя, но вместе с тем многие свойства смазок зависят от дисперсионной среды. Природа, химический, групповой и фракционный состав дисперсионной среды существенно сказываются на процессе структурообразования и загущающем эффекте дисперсной фазы и, следовательно, на основных реологических характеристиках смазок.

Поэтому для разработки рельсовой смазки с заданными свойствами на основе отложений мазутных резервуаров необходимо определить роль и взаимосвязь шлама, загустителей и присадок в структурообразовании и формировании свойств смазки.

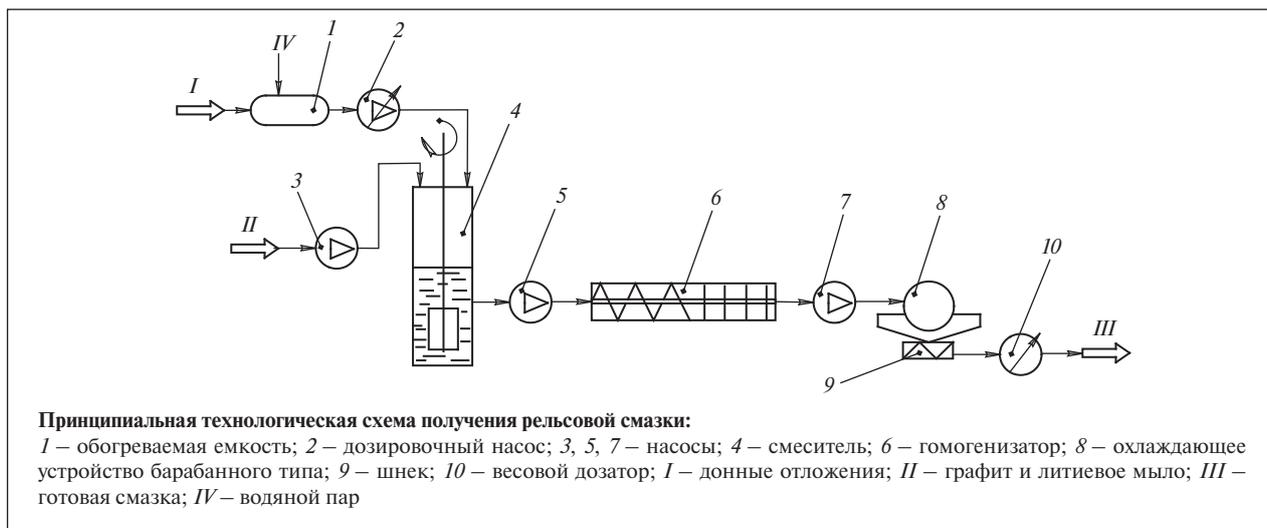
Присадки могут быть растворены (функциональные присадки) или находиться в смазке в виде мелких частиц (наполнители). Присадки улучшают антифрикционные, противозадирные, противозадирные свойства смазок, способствуют их адгезии к смазываемым поверхностям, повышают термическую и коллоидную стабильность, уменьшают коррозию и ржавление. Для того чтобы рельсовая смазка имела повышенную адгезию к смазываемой поверхности и проявляла смазывающие свойства в зонах интенсивного трения колесо—рельс, мы в каче-

стве присадки-наполнителя использовали графит.

К факторам, определяющим процессы структурообразования смазки и обеспечивающим получение продукта с требуемыми свойствами, относятся: химический состав, свойства и соотношение всех компонентов смазки и условия их взаимодействия. Анализируя систему факторов, мы выделили главный управляемый фактор — соотношение компонентов в системе и управляющие параметры — физико-химические свойства разрабатываемой смазки.

Подвижность смазки оказывает влияние на стабильность смазывания. При смазывании рельса и колеса подвижность смазки должна быть достаточной для обеспечения постоянного покрытия поверхности. При работе смазка выдавливается в стороны, а после снятия нагрузки должна возвращаться обратно. В противном случае рабочие поверхности остаются непокрытыми смазкой и смазывание нарушается. Это явление можно назвать выдавливанием смазки из рельса. Колесо передней частью выдавливает смазку и образует в ней канал. Если смазка не успевает возвращаться, то следующая часть колеса уже не смазывается. Выдавливание в паре колесо—рельс мы назвали каналообразованием. Необходимым условием эффективного смазывания является способность смазки заполнять пространство смазывания и продвигаться на поверхности трения.

Водостойкость рельсовой смазки является одной из основных ее характеристик. Так как смазка постоянно эксплуатируется в атмосферных условиях, взаимодействие смазки с водой не должно влиять на ее свойства. Попавшая в смазку вода выделяется в отдельную фазу по причине гидрофобных свойств тяжелых углеводов. Литиевое мыло



и графит не ухудшают водоотталкивающих свойств рельсовой смазки. Кроме того, вода, содержащаяся в донных отложениях мазутных резервуаров, при низких температурах кристаллизуется и распределяется в смазке, что поддерживает ее структуру. При высоких температурах вода испаряется, увеличивая вязкость смазки, уменьшая ее текучесть и удерживая смазку на трущихся поверхностях.

Водостойкость смазки определяли по ASTM D 1264 путем оценки количества (в %) вымытой под действием струи воды смазки.

Смазка может вызывать коррозию вследствие окисления ее компонентов и образования кислот. Оценка коррозионной агрессивности смазки заключалась в выдерживании в смазке при температуре 52°C и влажности 100% металлических пластин с последующее оценкой повреждения поверхности в баллах (ASTM D 1743).

Смазывающая способность смазки улучшается при наличии в ней смолисто-асфальтеновых веществ, соединений серы и кислорода, содержание которых в маслах с точки зрения других эксплуатационных свойств нежелательно. Поэтому повышенное содержание в донных отложениях мазутных резервуаров указанных

соединений способствует хорошей смазывающей способности рельсовой смазки.

Средний размер частиц механических примесей донных отложений находится в пределах 12–14 мкм, при этом содержание фракции до 1 мкм составляет 10–15%, а фракции 1–5 мкм – 35–45%. Такие мелкие примеси являются антифрикционным компонентом смазки, а в сочетании с соединениями серы и добавленным графитом способствуют образованию поверхностной пленки, имеющей высокое сопротивление продавливанию, и обеспечивают низкий коэффициент трения сопряженных деталей колеса–рельс.

Смазку получали следующим образом (см. рисунок). В смеситель, оборудованный мешалкой, помещали необходимое количество мазутного шлама и при постоянном перемешивании нагревали его до 80–85°C. Затем подавали соответствующее количество графита марки П или ГС-4, либо электротехнического С-1 и литиевое мыло. Смесь перемешивали в течение 4 ч. Затем суспензию пропускали через гомогенизатор, снабженный подающим шнеком и четырьмя перфорированными дисками. Готовая смазка поступает в бункер расфасовочной машины.

Основные физико-химические и эксплуатационные свойства рельсовой смазки представлены ниже:

температура каплепадения, °С.....	≥150
пенетрация при 25°C, ×10 ⁻¹ мм.....	400–430
вязкость при –30°C, Па·с, не более	1400
коллоидная стабильность, %, не более.....	30

Хорошие показатели донных отложений по температуре застывания и вязкости в сочетании с добавленным литиевым мылом обеспечивают работоспособность смазки в широком интервале температур, нагрузок и скоростей.

Смазку испытывали на четырехшариковой машине трения (ЧМШТ) по ГОСТ 9490–75. Результаты испытания представлены в таблице.

Как видно из представленных данных, композиции 1–5 обладают высокими противоизносными и противоударными свойствами. Следует отметить, что при снижении содержания графита и литиевого мыла (композиции 6 и 8) диаметр пятна износа увеличивается в 1,5 раза – с 0,3 до 0,45 мм, а критическая нагрузка и нагрузка сваривания уменьшаются. Увеличение же содержания

Номер композиции	Состав смазки, % мас.									Результаты испытаний		
	графит	стеарат лития	оксистеарат лития	донные отложения мазутных резервуаров	дисульфид молибдена	полиизобутилен	соли-дол	дизельное масло	Диаметр пятна износа, мм	нагрузка, кгс		
									критическая	сваривания		
1	1	1,5	—	97,5	—	—	—	—	0,3	87,8	450	
2	1	—	2	97,5	—	—	—	—	0,29	88	445	
3	0,2	3	—	96,8	—	—	—	—	0,3	87,8	440	
4	1,5	0,5	—	98	—	—	—	—	0,28	87,8	450	
5	0,8	2	—	97,2	—	—	—	—	0,3	87,8	440	
6	0,1	3	—	96,9	—	—	—	—	0,45	82	380	
7	1,7	1	—	97,3	—	—	—	—	0,3	87	450	
8	1	0,4	—	98,6	—	—	—	—	0,44	81,5	400	
9	1	3,2	—	95,8	—	—	—	—	0,3	87,5	300	
10	0,5	—	—	—	1,5	2	18	78	0,32	86	400	

графита выше 1% мас. (композиция 7) не оправдано, так как улучшения характеристик смазки при этом не наблюдается. В случае неоправданного увеличения содержания мыла (композиция 9) наблюдается резкое снижение нагрузки сваривания с 450 до 300 кг.

Таким образом, оптимальным для рельсовой смазки является содержание донных отложений

мазутных резервуаров в пределах 96,8–98% мас., графита — 1–1,5% мас., литиевого мыла — 0,5–3% мас. [5].

Проведенные исследования показали, что использование донных отложений мазутных резервуаров в качестве жидкой основы рельсовой смазки позволяет:

- получить рельсовую смазку, работающую в диапазоне темпе-

ратур от –30 до +120°С, обладающую хорошими водостойкостью и противозадирными свойствами при низкой себестоимости;

- расширить сырьевую базу производства смазок благодаря использованию отходов производства;

- повысить экологическую безопасность нефтеперерабатывающих и нефтехимических производств.

The composition of oil reservoir bottoms is investigated. It is proposed that they be used as a liquid base for producing rail lubricant.

Key words: rail lubricant, base oil, thickener, residual oil sludges.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и применение: Справочник / Под ред. В. М. Школьников. — М.: Техинформ, 1999. — 596 с.
2. Великовский Д. С., Поддубный В. Н., Вайншток В. В. и др. Консистентные смазки. — М.: Химия, 1966. — 264 с.
3. Ицук Ю. Л., Кузьмичев С. П., Краснокутская М. Е. Состояние и перспективы развития производства и применения безводных и комплексных кальциевых смазок. — М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1980. — 72 с.
4. ПБ 09-540-03. Общие правила взрывобезопасности для взрывопожароопасных химических, нефтехимических и нефтеперерабатывающих производств.
5. Пат. 2186835 (РФ).

Вниманию специалистов!

В. А. Казарян

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИНДИВИДУАЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ И ГАЗОВЫХ КОНДЕНСАТОВ

В книге рассмотрены методы исследования и конструкции приборов для измерения плотности, вязкости и теплопроводности газов и жидкостей в широком диапазоне давлений и температур. Приводится обширный справочный материал по теплофизическим свойствам индивидуальных углеводородов, газовых конденсатов и их фракций.

Книга интересна инженерно-техническим работникам научно-исследовательских институтов и проектных организаций нефтегазовой отрасли.

М.: Издательство «Техника», 2002. — 448 с.

Ю. В. Поконова

Санкт-Петербургский государственный технологический институт –
Технический университет

Радиационно-стойкие клеевые материалы с использованием смолисто-асфальтеновых веществ

С использованием смолисто-асфальтеновых веществ получен высоко радиационно-стойкий клей, имеющий прочность адгезионной связи со сталью Ст3, равную 9–9,5 МПа, которая не изменяется при высоких дозах облучения — $(7–20)10^6$ Гр.

Ключевые слова: клеевой материал, смолисто-асфальтеновые соединения, радиационно-стойкий клей.

В нашей стране поставлена основополагающая задача — увеличить объем ядерной энергетики. В связи с этой задачей возникает необходимость получения радиационно-стойких клеевых материалов по экономически выгодной технологии. Для создания таких материалов нужны радиационно-стойкие основа и наполнитель. Потенциально для этой цели могли бы быть использованы ранее разработанные автором композиции [1–3], состоящие из сланцевых фенолов (смеси алкилрезорцинов), фурфурола и тиокола, под условным названием альтины. В данной статье приведены результаты исследования воздействия γ -излучения на альтины, наполненные нефтяным асфальтитом и кварцевым песком, а также свойств полученных материалов.

Исследуемая композиция состояла из суммарных сланцевых фенолов, фурфурола и тиокола в соотношении 1:1,25:1,25 (мас. ч). Состав сланцевых фенолов соответствовал ТУ 38-10935–85, фурфурол — техническому, тиокол марки 1 — ГОСТ 12812–80. Композицию отверждали полиэтиленполиаминами (СТУ 49-2529–76).

Композиция обладает высокой реакционной способностью, бла-

годаря чему без предварительной заводской стадии получения поликонденсата непосредственно на поверхности субстрата одновременно образуются полимер и адгезионный слой, что значительно упрощает технологию получения разнообразных материалов и делает весь процесс экономически выгодным [4]. Количества отвердителя и наполнителей, обеспечивающие композициям наилучшие эксплуатационные свойства, определяли с использованием нового способа оптимизации (автор В. Н. Мелешко), названного способом совмещения оптимумов свойств.

Суть этого способа состоит в том, что для заранее выбранного комплекса физико-механических показателей, включающего, например, прочность адгезионной связи со сталью Ст3, когезионную прочность и относительное удлинение, ставили эксперименты по отверждению при 20°C в течение 24 ч композиции указанного выше состава с разным содержанием (1–3% мас.) отвердителя. Затем в сопоставимых координатах строили графики изменения свойств, по которым определяли область максимальных значений всех параметров [5].

В пределах выявленной области рассчитывали показатели

физико-механических свойств. Полученные наборы свойств сравнивали по методу определения функции желательности [6] для выявления оптимального набора, а следовательно, и соответствующего ему количества отвердителя. По результатам предварительных экспериментов была выбрана область нахождения концентрированного оптимума: 2–2,9% мас. отвердителя. В указанной области с шагом варьирования 0,1% мас. было выделено 10 наборов свойств (табл. 1), которые служили исходными данными для дальнейших расчетов.

Сравнение выделенных наборов свойств по функции желательности приведено в табл. 2. Как видно, оптимальным является набор свойств, соответствующий содержанию 2,4% мас. отвердителя, так как он имеет наиболее высокую желательность, равную 0,6618. Для проверки совпадения расчетных показателей с практическими был поставлен опыт в вышеуказанных условиях и определены физико-механические свойства для оптимизированного состава. Прочность адгезионной связи со сталью Ст3 составила 3,5 МПа, когезионная прочность — 4 МПа, относительное удлинение — 31%. Таким образом, максимальное расхождение

Таблица 1

Содержание отвердителя, % мас.	Свойство y_i клеевой композиции		
	прочность, МПа		относительное удлинение, %
	адгезионной связи со сталью Ст3	когезионная	
2,0	3,25	3,60	38
2,1	3,35	3,70	37
2,2	3,40	3,86	34
2,3	3,46	4,00	33
2,4	3,53	4,13	31
2,5	3,60	4,20	28
2,6	3,70	4,00	27
2,7	3,80	3,73	25
2,8	3,90	3,46	24
2,9	4,00	3,13	23

Таблица 2

Свойство	$y = y_i$	Частная функция желательности $d_i = e^{-(e-y)}$	Суммарная функция желательности $D_s = \sqrt[3]{d_1 d_2 d_3}$
<i>При содержании отвердителя</i>			
<i>2% мас.</i>			
1	0,79	0,635	0,6602
2	0,86	0,655	
3	1	0,692	
<i>2,1% мас.</i>			
1	0,82	0,644	0,6603
2	0,88	0,660	
3	0,96	0,682	
<i>2,2% мас.</i>			
1	0,83	0,647	0,6603
2	0,92	0,671	
3	0,89	0,663	
<i>2,3% мас.</i>			
1	0,84	0,649	0,6609
2	0,95	0,679	
3	0,86	0,655	
<i>2,4% мас.</i>			
1	0,86	0,654	0,6618
2	0,98	0,687	
3	0,82	0,644	
<i>2,5% мас.</i>			
1	0,82	0,669	0,6581
2	0,88	0,692	
3	1	0,624	
<i>2,6% мас.</i>			
1	0,9	0,666	0,6517
2	0,95	0,679	
3	0,71	0,612	
<i>2,7% мас.</i>			
1	0,93	0,672	0,6445
2	0,89	0,663	
3	0,67	0,559	
<i>2,8% мас.</i>			
1	0,95	0,679	0,6355
2	0,82	0,644	
3	0,63	0,587	
<i>2,9% мас.</i>			
1	0,98	0,687	0,6259
2	0,75	0,624	
3	0,61	0,581	

Обозначения: 1 – прочность адгезионной связи со сталью Ст3; 2 – когезионная прочность; 3 – относительное удлинение.

расчетных и экспериментальных характеристик составляет 3,15%, что удовлетворяет решению практических задач такого рода.

Аналогично определяли оптимальное содержание наполнителей – кварцевой муки (дисперсность 0,16–0,20 мм) и нефтяного асфальтита (дисперсность < 0,25 мм). Асфальтит (асфальтеновый концентрат) был получен при деасфальтизации бензином гудрона арланской нефти, содержащего 69% мас. асфальтенов и 17% мас. масел. Найдено, что для получения наполненных композиций с оптимальными физико-механическими свойствами необходимо, чтобы содержание кварцевой муки составляло 5%, асфальтита – 6% (табл. 3).

Наполненные альгинаты облучали на установке МРХ-γ-20. Мощность дозы облучения – 15 Гр/с. Процесс структурирования исследовали по изменению плотности наполненных материалов методом гидростатического взвешивания, а также по изменению содержания золь-фракции методом исчерпывающей экстракции в аппарате Сокслета. Полученные данные показали, что доотверждение альгиновых композиций происходит при малых дозах облучения, воздействие которых в зависимости от природы наполнителя приводит к усадке от 65 до 91%.

При использовании химически инертного по отношению к альгину асфальтита усадка при дозе облучения 10^5 Гр составила 54,6% от конечной величины, определяемой дозой 10^7 Гр.

Уменьшение содержания золь-фракции по сравнению с начальным составило от 56 до 59,6%. Начальное содержание определяли после 24 ч отверждения при 20°C. Для асфальтита оно составило 46%. Под действием облучения наблюдается преобладание процессов структурирования, что сказывается на увеличении плот-

Таблица 3

Наполнитель	Содержание в композиции, % мас.	Кинетические параметры процесса структурирования альтина при оптимальном наполнении, рассчитанные			
		по величине усадки		по содержанию золь-фракции	
		E , кДж/моль	$K_0 \cdot 10^3$, с ⁻¹	E , кДж/моль	$K_0 \cdot 10^3$, с ⁻¹
Кварцевая мука	5	58,52 ± 0,4	6,4 ± 0,3	58,1 ± 0,3	4,7 ± 0,4
Асфальтит	6	63,12 ± 0,4	9,6 ± 0,3	56,85 ± 0,3	7 ± 0,4

Обозначения: E , K_0 — соответственно энергия активации и константа скорости реакции структурирования, определенные по величине усадки и по содержанию золь-фракции.

ности материала и выражается в изменении усадки. В то же время надмолекулярные взаимодействия, характеризующиеся изменением содержания золь-фракции в неструктурированной фазе, происходят медленнее. Эти два процесса взаимосвязаны.

При использовании в качестве наполнителей асфальтита и кварцевой муки показатели усадки полученных материалов в течение 30–80 сут. не стабилизировались, что свидетельствует о возможности структурирования в результате межмолекулярного взаимодействия в пределах золь-фракции. Наличие такой возможности, в свою очередь, свидетельствует о возможности улучшения адгезионных свойств данных составов при облучении за счет не вступивших во взаимодействие молекул золь-фракции при действии значительно больших доз ионизирующего излучения, т. е. о большей радиационной стойкости.

Расчеты кинетических параметров, проведенные для второй стадии по методу наименьших квадратов со степенями доверительной вероятности 0,8, представлены в табл. 3. Вторая стадия начинается при наступлении геля-эффекта, при котором резко увеличивается вязкость. Описываемое в настоящей статье радиационное отверждение происходит во второй стадии реакции. Оно протекает в пределах золь- и гель-фракций сшитого сополиконденсата вокруг частиц наполнителя. Взаимодействия на второй стадии могут происходить внутри надмолекуляр-

ного образования (внутриглобульное уплотнение), а также с участием неструктурированной золь-фракции (межмолекулярное взаимодействие). Критериями внутриглобульного уплотнения являются изменение плотности, а также изменение содержания золь-фракции, характеризующее межмолекулярное взаимодействие.

Из приведенных данных следует, что для получения радиационно-стойкого материала наиболее удачными наполнителями являются асфальтит и кварцевая мука. Поэтому они были исследованы более подробно.

Минеральные наполнители слабо подвергаются действию излучения, т. е. с точки зрения защиты от радиационного воздействия играют положительную роль. Как ранее показано [7], асфальтит благодаря своему строению обладает радиопротекторными свойствами за счет системы высококонденсированных ароматических и гетероциклических колец, собранных в пачки и имеющих общую систему делокализованных π -электронов. Такое строение обуславливает возможность эффективного распределения энергии возбуждения

не только в плоскости пластины, но и в объеме пачки. Это называется защитным действием по типу «губки», усиливающимся при наличии серосодержащих соединений в асфальтите, которые, как известно [8], являются наиболее эффективными радиопротекторами. При отверждении происходят процессы структурирования с образованием надмолекулярных структур с асфальтитовыми фрагментами. Как показали экспериментальные данные, при значительной дозе облучения, равной $20 \cdot 10^6$ Гр, адгезионная прочность альтина, наполненного асфальтитом и кварцевой мукой, составила значительную величину: 9–9,5 МПа (табл. 4).

Таким образом, получены клеевые композиции, адгезионная прочность которых не изменяется в весьма широком диапазоне доз облучения. Большая часть известных органических клеевых материалов при дозах до $8 \cdot 10^6$ Гр не сохраняет своей первоначальной прочности.

В процессе облучения происходят отрыв алкильных заместителей в фрагментах, включающих сланцевые фенолы и асфальтит, деструкция по метиленовым и ме-

Таблица 4

Содержание наполнителя (асфальтита), мас. ч.	Прочность (МПа) адгезионной связи с металлической (сталь Ст3) поверхностью композиций, отвержденных при дозе D облучения, 10^6 Гр			
	0	7	10	20
0,03	3,2–3,4	4,8–5	4,5–4,7	3,8–4
0,035	4,5–4,7	6,8–7	6,8–7	6,5–6,8
0,04	3–3,3	4,9–5,3	5–5,5	4,3–4,5
0,045	4–4,2	8–8,3	8–8,3	7,8–8,3
0,2*	5,2–6	9–9,5	9–9,2	8,5–9

* К асфальтиту добавлено 0,2 мас. ч. кварцевой муки.

Таблица 5

Клеевая композиция	Потеря (%) массы при температуре, °С					Температура, °С			Кинетические параметры деструкции		
	150	250	350	450	550	начала деструкции	потери массы, %		порядок реакции	интервал температур, в котором найдена $E_{акт}$, °С	$E_{акт}$, кДж/моль
							10	50			
Альгин без наполнителя											
до облучения	3,7	16,3	41,8	52,2	65,2	225	237	430	1	200–280	91,96
после облучения	2,0	12,3	33,3	47,3	60,0	235	466	466	1	210–290	234,08
Альгин с асфальтитом											
до облучения	3,2	15,8	43,7	56,8	68,3	227	480	480	0,5	235–280	90,28
после облучения*	1,8	11,5	32,4	53,7	63,8	239	485	485	1	210–270	159,67
Альгин с асфальтитом и кварцевой мукой											
	0,9	9,3	27,8	51,3	58,3	223	267	427	1	230–275	135,85

*Доза облучения – $2 \cdot 10^7$ Гр; $E_{акт}$ – энергия активации процесса деструкции.

тилендиоксигруппам, связям С–N и С–S, а также взаимодействие отвержденного продукта с поверхностью металла, в результате чего адгезионная связь упрочняется. Наличие определенного количества свободных молекул золь-фракции приводит к тому, что они расходуются на взаимодействие с металлической поверхностью, способствуя тем самым большему упрочнению адгезионной связи. В результате суммарных процессов когезионная прочность после определенной дозы облучения несколько уменьшается.

Для изучения описанных макропроцессов был использован метод дериватографии. Исследования проводили на дериватографе системы MOM в атмосфере воздуха со скоростью повышения температуры

3 град./мин. Данные обработки дериватограмм представлены в табл. 5. Кинетические параметры рассчитывали методом Фримена–Кэррола [9]. Из этих данных следует, что после облучения энергетический барьер деструкции увеличивается, так как облученный продукт имеет максимальное количество шивок и минимальное количество летучих продуктов деструкции, поэтому потеря массы у облученных образцов ниже, чем у необлученных.

Таким образом, асфальтит и кварцевая мука являются наиболее эффективными наполнителями для получения радиационно-стойкого материала. Поэтому были исследованы адгезионные свойства альгинов с этими наполнителями (см. табл. 3). Высокая

радиационная стойкость данных клеевых композиций достигнута в результате подбора оптимальной основы. Радиопротекторные свойства обусловлены:

- защитным действием вследствие рассеивания энергии излучения по системе π -электронов, которая включает ароматические кольца сланцевых фенолов, асфальтита и фурфурола;
- наличием асфальтита, который повышает радиационную стойкость композиций вследствие защитного действия по типу «губки».

Таким образом, полученный радиационно-стойкий клеевой материал характеризуется высокой адгезионной прочностью связи со сталью Ст3 — на уровне 9–9,5 МПа при высоких дозах облучения — до $20 \cdot 10^6$ Гр.

Pitch-asphaltene substances have been used to obtain an adhesive exhibiting high radiation resistance. The strength of the adhesive bond with St3 steel is 9–9.5 MPa and remains unchanged at high radiation doses – $(7–20) \cdot 10^6$ Gy.

Key words: adhesive material, pitch-asphaltene bond, radiation resistant adhesive.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Поконова Ю. В., Файнберг В. С. Сланцехимия. Итоги науки и техники. Серия «Технология органических веществ». Т. 10. — М.: Изд-во АН СССР, 1985. — 320 с.
2. Поконова Ю. В. Альгины — новые продукты сланцехимии. — Л.: Изд-во ЛТИ им. Ленсовета, 1989. — 92 с.
3. Поконова Ю. В., Проскуряков В. А. Химия и технология сланцевых фенолов. — Л.: Изд-во ЛГУ, 1979. — 179 с.
4. Пат. 2034872 (РФ).
5. Минскер К. С., Федосеева Т. Т. Деструкция и стабилизация поливинилхлорида. — М.: Химия, 1972. — 172 с.
6. Поконова Ю. В. Методические указания по технологии получения композиционных материалов. — Л.: Изд-во ЛТИ им. Ленсовета, 1982. — 58 с.
7. Поконова Ю. В. Нефтяные остатки. — СПб.: Рикон, 2008. — 219 с.
8. Поконова Ю. В. Галоидсульфиды. — Л.: Изд-во Ленинградского университета, 1977. — 217 с.
9. Freeman E. S., Karrol F. et al. — J. Polym. Sci. — 1958. — V. 4. — P. 62; 1960. — V. 54. — P. 159.

Использование принципа управления по быстродействию для оптимизации процесса синтеза катализатора олигомеризации и полимеризации олефинов

Приводится обоснование постановки задачи оптимального управления с учетом специфики существующей опытно-промышленной установки получения катализатора олигомеризации и полимеризации олефинов. Составлена прямая и сопряженная система уравнений. Используя алгоритмы нелинейного программирования и теорию принципа максимума Понтрягина, удалось получить минимум функционала, т. е. добиться уменьшения продолжительности процесса.

Ключевые слова: олигомеризация, полимеризация, синтез катализатора, принцип максимума Понтрягина.

Катализатор, полученный при взаимодействии металлического алюминия с тетрахлоридом углерода [1, 2], проявляет высокую активность в процессах олигомеризации и полимеризации олефинов. Процесс синтеза указанного катализатора осуществляется в реакторе при перемешивании. Цель данной работы — создание системы оптимального управления процессом синтеза катализатора $Al + CCl_4$, позволяющей, уменьшить продолжительность технологического цикла благодаря использованию вычислительных алгоритмов теории оптимальных процессов [3].

Ввиду экзотермичности реакции стабилизация температуры процесса осуществляется путем циркуляции тетрахлорида углерода в замкнутой системе реактор—конденсатор—холодильник—реактор (рис. 1) [4].

Рассматриваемый процесс характеризуется семейством концентраций C_1, C_2, \dots, C_{12} , являющихся функциями времени $C_i(t)$, где $i = 1-12$. Следовательно, сформулированная система координат (C, t) , характеризуется двухмерным фазовым пространством.

В реальных условиях в процессе в каждый момент времени возникают те или иные возмущения, в частности, изменение температуры и количества конденсата тетрахлорида углерода. Вследствие воздействия этих факторов на процесс происходит изменение концентраций C_i и температуры T до некоторого момента t_k , когда система переходит в установившееся состояние (C_{ki}, T_k) .

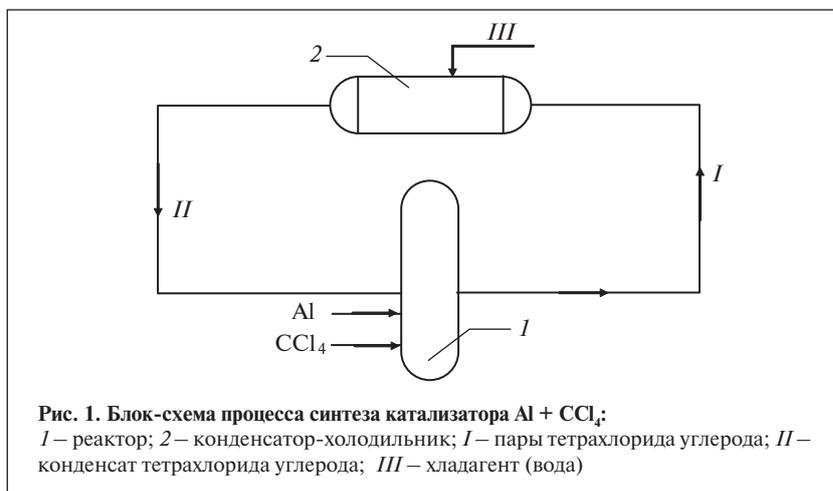
В целом, при решении оптимальных задач по быстродействию [5–8] требуется поиск таких значений вектора управления U , которые бы обеспечивали

минимальное время перехода из заданного начального состояния $X_{t=0} = \bar{X}_0$ в конечное.

В качестве управляющих воздействий на процесс синтеза катализатора были приняты:

- температура (или расход) конденсата тетрахлорида углерода — задача I ;
- отношение $Al : CCl_4$ — задача II .

В принятом нами двухмерном фазовом пространстве фиксируется некоторое начальное состояние, которое реализуется при соответствующем расходе хладагента G_0 . При этом изменение



расхода хладагента происходит, как правило, мгновенно от G_0 до G_k . В ряде случаев задается закон изменения управления — $G(t)$. Следует отметить, что каждому закону изменения $G(t)$ соответствует своя фазовая траектория. Следовательно, необходим поиск такого вида управления, при котором система достигнет поставленной цели — минимизации времени процесса.

На управление накладываются ограничения [9]: $G_{\min} < G < G_{\max}$; $T_{\min} < T < T_{\max}$, где G_{\min} , G_{\max} — соответственно минимальный и максимальный расход воды, подаваемой в конденсатор-холодильник; T_{\min} , T_{\max} — минимальная и максимальная температура конденсата.

В качестве конечного состояния (завершение процесса синтеза катализатора) условно принят момент времени τ , при котором скорость получения целевого продукта асимптотически стремится к нулю:

$$\lim_{t \rightarrow \tau} \frac{dC_{10}(t)}{dt} = 0,$$

где C_{10} — концентрация целевого продукта — катализатора.

В качестве численного метода решения используется метод проекции градиента в пространстве управлений [10]. Ниже представлена задача оптимального управления в канонической форме:

$$x_i = f(x_1, \dots, x_{13}, U_1, \dots, U_e), t \in (0, \tau), \quad (1)$$

$$x_i(0) = x_{0i}, i = 1, \dots, n, \quad (2)$$

$$x^0(\tau) = 0, \quad (3)$$

$$J(x, u) = \Phi(x(\tau)) \rightarrow \max, \quad (4)$$

$$u_{j\min} \leq u_j \leq u_{j\max}, \quad (5)$$

где $J(x, u)$ — целевая функция, соответствующая максимуму выхода концентрации продукта; $u_{j\min}$, $u_{j\max}$ — пределы допустимых управлений; k — константа скорости химической реакции; x^0 — условие завершения процесса управления; $\Phi(x(\tau))$ — максимальное значение критерия оптимальности; (1),

(2) — дифференциальные уравнения, описывающие технологический процесс; (4) — функционал максимизации; (5) — позиционные ограничения на управляющие параметры. Уравнение (3) используется как условие завершения процесса управления.

Предложенный алгоритм решения оптимального управления для задач I и II представляет собой обычно задачи конечномерной оптимизации, в которых целевая функция определяется посредством решения задач Коши (1), (2) и функционала (4). Оптимизируемыми параметрами являются $(T_{\text{кон}}, \tau)$, (S, τ) , где $T_{\text{кон}}$ — температура конденсата CCl_4 , S — отношение $\text{Al} : \text{CCl}_4$.

В процессе решения задачи Коши использовали метод золотого сечения с одномерным определением времени завершения реакции τ , т. е. учитывали неявное условие $\tau = \tau_1(T)$ и $\tau = \tau_2(S)$. Формально задача Коши решается на заданном большем временном интервале $t \in [0, \tau]$, а фактически численный метод решения системы (1) и (2) завершается при выполнении условия $x_k = 0$.

В общем случае, при постановке задач I и II, когда $T = T(t)$ и $S = S(t)$, обычно используется аппарат максимизации функционала Гамильтона—Якоби [6]:

$$H(x, \psi, u) = \sum_{j=1}^{13} \psi_j(t) f_j(x, u), \quad (6)$$

где

$$\psi_i^0(t) = -\frac{\partial H}{\partial x} = -\sum_{j=1}^n \frac{\partial f_j(x, u)}{\partial x_i} \psi_j(t). \quad (7)$$

Посредством градиентной процедуры в пространстве управлений получаем

$$u^{s+1}(t) = u^s - \alpha \Delta J(u^s), \quad (8)$$

где α — масштабный коэффициент.

Отметим, что в задаче оптимального управления время τ не зафиксировано, оно определяется не в процессе оптимизации, а на каждом итерационном шаге (8)

решения прямой задачи Коши из условия: $\tau(u^s): f_k(x^s(\tau(u^s)), u^s(\tau(u^s))) = 0$, (где параметры с индексом «S» соответствуют их значениям на S-м шаге. Ниже приведены дифференциальные уравнения прямой и сопряженной системы, составленной на основе математической модели процесса [4, 5]:

$$\dot{x}_1 = -k_1 x_1 x_2 - 2k_3 x_1 = f_1;$$

$$\dot{x}_2 = -k_1 x_1 x_2 = f_2;$$

$$\dot{x}_3 = k_1 x_1 x_2 - k_2 x_3 x_5 = f_3;$$

$$\dot{x}_4 = k_1 x_1 x_2 = f_4;$$

$$\dot{x}_5 = k_2 x_3 x_5 - k_5 x_5 x_9 - k_6 x_5 x_8 = f_5;$$

$$\dot{x}_6 = k_2 x_3 x_5 = f_6;$$

$$\dot{x}_7 = k_2 x_3 x_5 = f_7;$$

$$\dot{x}_8 = k_3 x_1 - k_4 (x_8)^2 - k_6 x_5 x_8 = f_8;$$

$$\dot{x}_9 = k_3 x_1 - k_5 x_5 x_9 = f_9;$$

$$\dot{x}_{10} = 2k_5 x_5 x_9 + k_6 x_5 x_8 = f_{10};$$

$$\dot{x}_{11} = k_4 (x_8)^2 = f_{11};$$

$$\dot{x}_{12} = k_6 x_5 x_8 = f_{12};$$

$$x_{13} = TEP - r_{is} \beta (x_1 - C_n) + G_1 T_{\text{кон}} C_{p1} = f_{13},$$

где x_i ($i = 1-12$) — концентрации компонентов в реакционной смеси; x_{13} — температура процесса; k_i — константы скорости химической реакции; TEP — суммарный тепловой эффект реакции; r_{is} — теплота испарения; β — коэффициент массопередачи; C_n — концентрация насыщения; G_1 , $T_{\text{кон}}$, C_{p1} — соответственно расход, температура и теплоемкость конденсата.

Использование методов, приведенных в работе [6], позволяет сократить число дифференциальных уравнений, что положительно отразится на скорости вычислительных операций.

$$\dot{x}_1 = -k_1 x_1 x_2 - 2k_3 x_1 = f_1;$$

$$\begin{aligned} \dot{x}_2 &= -k_1 x_1 x_2 = f_2; \\ \dot{x}_3(t) &= -x_2(t) - x_6(t) = f_3; \\ \dot{x}_4(t) &= -x_2(t) = f_4; \\ \dot{x}_5 &= k_2 x_3 x_5 - k_5 x_5 x_9 - k_6 x_5 x_8 = f_5; \\ \dot{x}_6 &= k_2 x_3 x_5 = f_6; \quad \dot{x}_7(t) = x_6(t) = f_7; \\ \dot{x}_8 &= k_3 x_1 - k_4 (x_8)^2 - k_6 x_5 x_8 = f_8; \\ \dot{x}_9 &= k_3 x_1 - k_5 x_5 x_9 = f_9; \\ \dot{x}_{10} &= 2k_5 x_5 x_9 + k_6 x_5 x_8 = f_{10}; \\ \dot{x}_{11} &= k_4 (x_8)^2 = f_{11}; \\ \dot{x}_{12} &= k_6 x_5 x_8 = f_{12}; \\ x_{13} &= TEP - r_{is} \beta (x_1 - C_n) + G_1 T_{кон} C_{p1}. \end{aligned}$$

Функция H будет иметь вид [7]:

$$\begin{aligned} H = \sum \psi_i f_i = & -\psi_1 (k_1 x_1 x_2 + 2k_3 x_1) - \\ & \psi_2 (k_1 x_1 x_2) - \psi_3 (k_1 x_1 x_2 + k_2 x_3 x_5) + \\ & + \psi_4 (k_1 x_1 x_2) + \psi_5 (k_2 x_3 x_5 - k_5 x_5 x_9 - k_6 x_5 x_8) + \\ & + \psi_6 (k_2 x_3 x_5) + \psi_7 (k_2 x_5 x_3) + \\ & + \psi_8 (k_3 x_1 - k_4 (x_8)^2 - k_6 x_5 x_8) + \\ & + \psi_9 (k_3 x_1 - k_5 x_5 x_9) + \psi_{10} (2k_5 x_5 x_9 + k_6 x_5 x_8) + \\ & + \psi_{11} (k_4 (x_8)^2) + \psi_{12} (k_6 x_5 x_8) + \\ & + \psi_{13} (TEP - r_{is} \beta (x_1 - C_n) - G_1 T_{кон} C_{p1}). \end{aligned}$$

Используя соотношение [9, 10]

$$\frac{d\psi_1}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial x_1},$$

составим систему сопряженных уравнений:

$$\begin{aligned} \dot{\psi}_1 &= k_1 x_2 (\psi_1 + \psi_2 + \psi_3 - \psi_4) + \\ & + k_3 (2\psi_1 - \psi_8 - \psi_9); \\ \dot{\psi}_2 &= k_1 x_1 (\psi_1 + \psi_2 + \psi_3 - \psi_4); \\ \dot{\psi}_3 &= k_2 x_3 (\psi_3 - \psi_5 - \psi_6 - \psi_7); \\ \dot{\psi}_4 &= 0; \\ \dot{\psi}_5 &= k_2 x_3 (\psi_3 - \psi_5 - \psi_6 - \psi_7) + \\ & + k_5 x_9 (\psi_5 + \psi_9 - 2\psi_{10}) + \\ & + k_6 x_8 (\psi_5 + \psi_8 - \psi_{10} - \psi_{12}); \end{aligned}$$



Рис. 2. Блок-схема алгоритма оптимального управления по быстродействию

$$\begin{aligned} \dot{\psi}_6 &= 0; \quad \dot{\psi}_7 = 0; \\ \dot{\psi}_8 &= 2k_4 x_8 (\psi_8 - \psi_{11}) + \\ & + k_6 x_5 (\psi_5 + \psi_8 - \psi_{10} - \psi_{12}); \\ \dot{\psi}_9 &= k_5 x_5 (\psi_5 + \psi_9 - 2\psi_{10}); \\ \dot{\psi}_{10} &= \dot{\psi}_{11} = \dot{\psi}_{12} = \dot{\psi}_{13} = 0. \end{aligned}$$

В целом, общая структура алгоритма численного решения [10] оптимального управления для задач I и II (рис. 2) представлена нижеприведенной последовательностью действий.

Выбирается начальное приближение значения $u_0(t)$ из условия (5).

Решается задача Коши (1), (2), в частности, методом Эйлера:

$$x_i^{S+1} = x_i^S + hf_i(x^S, u^S), \quad x^0 = x(0);$$

$$S = 1, 2, \dots, N,$$

где N принимает такое значение,

что $f_k(x^N, u^N) < \varepsilon$, что обеспечивает условие:

$$(x_k(\tau)) \leq \varepsilon; \quad \tau(u_0) = Nh,$$

где ε — заданная точность решения задачи; h — шаг интегрирования.

Вычисляется значение функционала:

$$J^0 = J(u^0).$$

Решается задача Коши в интервале $t \in (0, \tau(u_0))$ в обратном порядке:

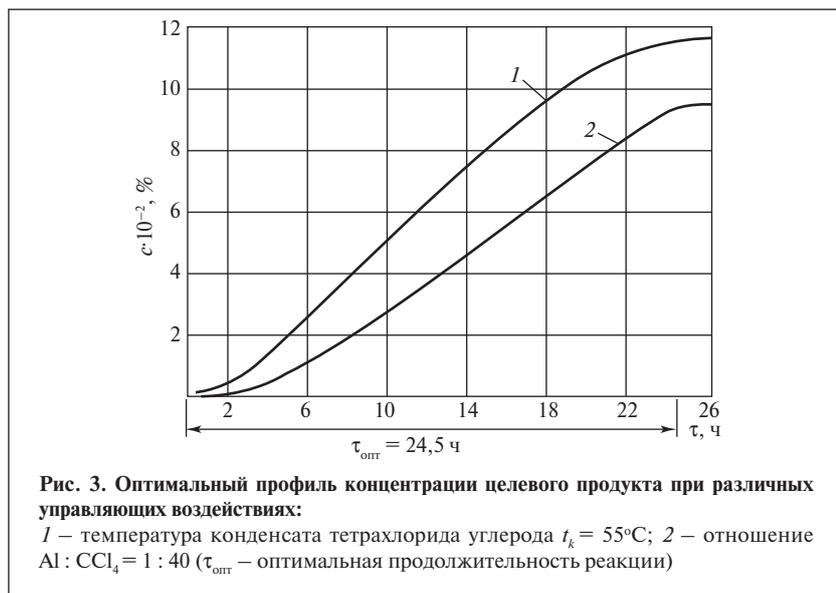
$$\psi_i^S = \psi_i^{S+1} - h \sum \frac{\partial f_i(x^S, u^S)}{\partial x_i} \psi^{S+1};$$

$$S = N-1, \dots, 0.$$

По формуле (7) определяется направление функционала по управляющим воздействиям:

$$\frac{\partial J}{\partial u_i} = \sum_{j=1}^n \frac{\partial f_j(x^S, u^S)}{\partial u} \psi_j^S;$$

$$S = 1, \dots, N; \quad i = 1, \dots, n.$$



Определяется новое приближенное управление по формуле метода проекции градиента:

$$u_i^S = \begin{cases} u_i^S - \alpha \frac{\partial J}{\partial u_i^S}, & u_i^S - \alpha \frac{\partial J}{\partial u_i^S} \leq \underline{u}_i \\ \underline{u}_i, & u_i^S - \alpha \frac{\partial J}{\partial u_i^S} < \underline{u}_i \\ \bar{u}_i, & u_i^S - \alpha \frac{\partial J}{\partial u_i^S} > \bar{u}_i \end{cases}$$

где α выбирается из условия:

$$J(\tilde{u}) = \max_{\alpha \geq 0} J(u_0 + \alpha \nabla J(u)).$$

В случае, если $\alpha < \varepsilon$, можно принять $u^*(t) = \tilde{u}(t)$, в противном случае происходит переприсвоение:

$$u_i^S = \tilde{u}_i^S, \quad i = 1, \dots, n; \quad S = 0, \dots, N.$$

Численное решение оптимальной задачи представлено на **рис. 3**.

Следует отметить, что исследуемый процесс характеризуется весьма сложным комплексом физико-химических явлений — химическим растворением твердой фазы алюминия в тетрахлориде углерода, явлениями тепло- и массообмена и т. д. В результате исследования данного технологического процесса доказана невозможность проведения его в реакторе идеального вытеснения ввиду большой продолжительности растворения алюминия. Многолетние технологические испытания, проведенные как в лабораторных, так и в опытно-промышленных условиях, показали, что оптимальная продолжительность технологического процесса составляет 20–26 ч.

Предлагаемые исследования, требующие весьма сложного математического аппарата с соответствующим ему программным обеспечением, позволяют уменьшить продолжительность технологического цикла на 1,5 ч, что существенно снижает энергетические затраты на процесс.

The formulation of an optimal control problem, taking account of the specific nature of an existing prototype facility for obtaining a catalyst for olefin oligomerization and olefin polymerization, is validated. The direct and adjoint systems of equations are constructed. The application of nonlinear programming algorithms and the theory of Pontryagin's maximum principle made it possible to obtain a minimum of the functional, i.e., to decrease the process time.

Key words: oligomerization, polymerization, catalyst synthesis, Pontryagin's maximum principle.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А.с. 732229 (СССР).
2. Pat. 4155944 (USA).
3. Бояринов А. И., Кафаров В. В. Методы оптимизации в химической технологии. — М.: Химия, 1969. — 564 с.
4. Абилов А. Г., Кербалиев Р. А., Гусейнов Ф. О. и др. — Деп. в БУ ВИНТИ. — 1992. — № 5. — С. 247.
5. Кербалиев Р. А., Сеидов Н. М. — Доклады Академии наук Азербайджана. — Т. LVII. — N 1–3. — Баку: ЭЛМ, 2000. — С. 129–135.
6. Курош А. Г. Курс высшей алгебры. — М.: Лань, 2006. — 432 с.
7. Гордеев Л. С., Кафаров В. В., Бояринов А. И. Оптимизация процессов химической технологии. — М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1972. — 275 с.
8. Both vou P., Berendes O., Kleemann G. et al. — Chem. Ing. Tech. — 2000. — V. 72. — N 4. — P. 48–49.
9. Туркатов С. А., Егоров А. Ф. Анализ и синтез многосвязных систем управления химико-технологическими процессами. — М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 1996. — 24 с.
10. Понтрягин Л. С., Болтянский В. Г., Гандридзе Р. В. и др. Математическая теория оптимальных процессов. — М.: Физматгиз, 1962. — 392 с.

Перспективы развития процессов переработки нефтешламов

Одной из проблем нефтяной отрасли является разработка экологически безопасной технологии утилизации нефтешламов. В статье рассмотрено современное состояние методов переработки нефтешламов: уменьшения объема, стабилизации и промышленного использования. Предсказано развитие процессов переработки нефтешлама.

Ключевые слова: нефтешлам, защита окружающей среды, уменьшение объема, стабилизация, промышленное использование.

Нефтешлам представляет собой смесь нефтяных остатков и песка, образующуюся при разработке нефтяных месторождений, а также в нефтехимической промышленности. Переработка нефтешлама сопряжена со значительными трудностями [1]. Нефтешлам содержит не только значительное количество нефтяных остатков, но также бензол, фенол, антрацен, пирен и другие токсичные соединения с неприятным запахом. Накопившиеся нефтешламы не только занимают территорию, но и загрязняют почву, воду и воздух [2]. Нефтешлам содержит большое количество патогенных микроорганизмов, паразитов, медь, цинк, хром, ртуть и другие тяжелые металлы, соли, полихлорированные дифенилы, диоксины, радиоактивные и другие опасные устойчивые соединения. Переработка нефтешлама необходима не только для предотвращения загрязнения окружающей среды, но и для регенерации содержащихся в нем углеводородов [3]. Таким образом, переработка нефтешлама является одной из основных проблем нефтяной и нефтехимической промышленности [4].

Добыча нефти, внутрипромысловый сбор и транспортировка нефти и газа, очистка сточных вод НПЗ приводят к образованию

больших количеств различных по составу нефтешламов, единой технологии переработки которых не существует. В данной работе рассмотрены существующие технологии переработки нефтешлама.

Нефтешлам является стабильной коллоидной суспензией, содержащей эмульсии вода в нефти и нефть в воде, твердые частицы и др. На состав и физико-химические характеристики нефтешлама влияют качество подвергаемой очистке сточной воды, содержащей различные соединения, а также другие факторы, обуславливающие сложность переработки нефтешлама. Все методы переработки нефтешлама на практике встречаются некоторые проблемы [5]. Все промышленные способы переработки нефтешлама можно классифицировать на уменьшение объема, стабилизацию и промышленное использование.

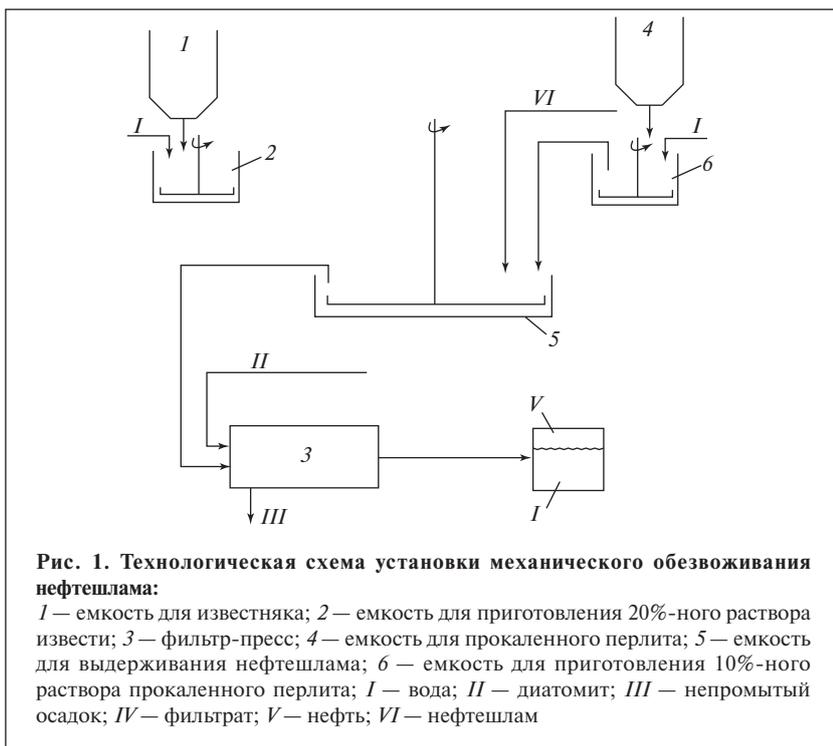
Методы уменьшения объема

Данные физические и химические методы просты в эксплуатации и дешевы. Вначале с целью снижения содержания загрязнителей от нефтешлама отделяют частицы размером более 0,1 мм.

Механическое обезвоживание. Гомогенный жидкий нефтешлам после операций подготовки, отделения песка и др. поступает на

высокоскоростные центрифуги. Обезвоженная нефтяная часть нефтешлама поступает на стадию дальнейшего обезвоживания или на НПЗ. Вода направляется на очистку или возвращается в процесс. Отделенная твердая часть нефтешлама перерабатывается для того, чтобы соответствовать требованиям различных областей ее применения [6]. Важными секциями установки механического обезвоживания являются подготовка нефтешлама и высокоскоростные центрифуги. Утилизация полимерных флокулянтов, используемых на стадиях подготовки и механического разделения, сопряжена с трудностями ввиду возможности загрязнения окружающей среды. В этой связи необходимо использовать нетоксичные высокоэффективные органические флокулянты. На **рис. 1** приведена технологическая схема установки механического обезвоживания нефтешлама.

Сообщается [7], что использование комбинации полимерных флокулянтов и микроорганизмов может значительно повысить эффективность механического центрифугирования и сэкономить более 90% полимерного флокулянта. В работе [8] исследована возможность совершенствования процесса обезвоживания нефтешлама. Как показали результаты, при использовании катионного



полиэлектролита продолжительность капиллярного всасывания и удельное сопротивление фильтрованию могут быть снижены на 95%. Использование алюмокалиевых квасцов также обеспечивает хорошее обезвоживание. В работе [9] предложен процесс, основанный на химической дестабилизации и обезвоживании нефтешлама с помощью флокуляции. Как показали результаты, оптимальный расход дестабилизирующего агента составляет 2–3% мас. на нефтешлам, полиакриламида — около 400–500 мг/л. Содержание нефти в обезвоженном нефтешламе составило 24% мас., объем продукта после обезвоживания — 1/3 от исходного.

В работе [10] проанализированы свойства нефтешламов и рассмотрено оборудование, применяемое для их обезвоживания в Китае и других странах. В работе [11] исследованы основные факторы, влияющие на обезвоживание нефтешлама. Экспериментально показано, что после обработки нефтешлама флокулянтами: полиалюминийхлоридом и катион-

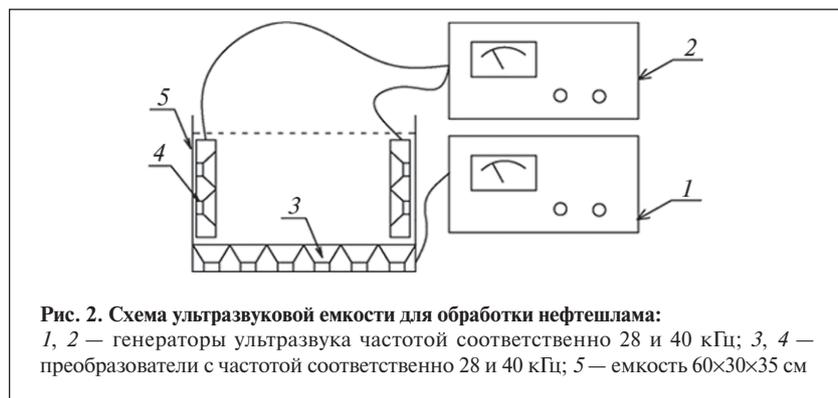
ным полиакриламидом удельное сопротивление фильтрованию снижается с $8,9 \cdot 10^{14}$ до соответственно $1,09 \cdot 10^{12}$ и $0,11 \cdot 10^{12}$ м/кг.

Ультразвуковая обработка. В этом методе удаление нефти из нефтешламов достигается с помощью механической вибрации, вызываемой ультразвуковой или акустической кавитацией. Роль механической вибрации заключается в том, что жидкая среда под действием ультразвукового излучения вибрирует с высокой скоростью и образует вихревой поток. Относительное перемещение формирует трехфазную систему с высокоскоростным трением. Различные плотности нефтяной части, твердых частиц и воды обуславливают разделение системы на нефтяную часть и суспензию твердых частиц. В то же время, механическая вибрация обеспечивает сливание капель нефтяной фазы нефтешлама. Кавитация, особенно на межфазной поверхности, позволяет быстро разделить нефть и твердые частицы. Акустическая кавитация генерирует вихри, скорость которых может достигать

400 км/ч, а также обеспечивает высокие температуру и давление. Вихри воздействуют на поверхность твердых частиц с силой, приводящей к их разрушению. Ударная волна исчезает менее чем через $4 \cdot 10^{-8}$ с, обеспечивая давление до $3 \cdot 10^8$ Н/м, поэтому твердые частицы шлама дробятся, а загрязнители отпариваются с их поверхности [12].

Исследования показывают, что быстрая ультразвуковая обработка низкой интенсивности обеспечивает снижение более чем на 85% содержания в нефтешламе воды и уменьшение расхода флокулянта на 25–50%. Однако высокая продолжительность обработки или высокая мощность ультразвука могут изменить структуру шлама и увеличить его вязкость, что снижает эффективность обезвоживания. В то же время, ультразвук может негативно сказаться на флокулянте, увеличить химическую потребность в кислороде и уменьшить продолжительность последующей биологической обработки. В настоящее время ультразвуковая технология для обработки нефтешламов применяется редко. На рис. 2 приведена схема ультразвуковой емкости для обработки шлама.

Исследования по ультразвуковой обработке нефтешламов обобщены в табл. 1. В работе [13] предложен новый метод обработки нефтешлама. Экспериментально изучали отделение нефтяной части нефтешлама под действием ультразвука. Показано, что мощность ультразвуковой кавитации оказывает большое влияние на эффективность отделения нефтяной части: оптимальна слабая кавитация. Определены оптимальные условия обработки нефтешлама: частота ультразвука — 40 кГц, его мощность — 50 Вт, температура — 50°C, продолжительность обработки — 20 мин. Степень отделения нефтяной части нефтешлама в этих услови-



ях превышает 90%. Авторы работ [14, 15] проводили эксперименты в присутствии и отсутствии ультразвукового излучения при разных температурах. При 40°C под действием ультразвукового излучения получали остаток с содержанием нефти 0,055 г/г сухого остатка, что на 55,6% меньше, чем без ультразвуковой обработки. В дополнение, в работе [14] четко установлено, что ультразвук частотой 28 кГц обеспечивает лучший результат, чем ультразвук частотой 40 кГц.

В работе [16] на установке ультразвуковой очистки изучали влияние мощности ультразвука, введения диспергатора, температуры, размера частиц твердой фазы на скорость отделения нефти от нефтешлама и песков. Степень отделения нефти от одного из исследуемых образцов при использовании ультразвука, температуре 50°C и продолжительности процесса 30 мин составила 96,5%, а с использованием обычного перемешивания — лишь 22,7%. Для второго образца с мелкими частицами при использовании ультразвука степень отделения нефти увеличилась с 28% (перемешивание в течение 150 мин) до 92,3% (воздействие ультразвука в течение 60 мин). В работе [17] исследован эффективный процесс вытеснения нефти из нефтешлама месторождения с помощью ультразвука. При оптимальных условиях содержание нефти в сухом остатке может быть снижено с 35 до 14%.

Обезвоживание и сжигание. Нефтешлам помещают в илоуплотнитель, нагревают до 60°C, затем добавляют флокулянт. После перемешивания и отстаивания нефтешлам расслаивается с отделением воды. Оставшийся обезвоженный осадок помещают в печь для сжигания, температура в которой составляет 800–850°C. Остаток сжигают в течение 30 мин, золу используют для дальнейшей переработки [18]. В процессе сжигания удаляется ряд опасных веществ, что снижает вредное воздействие на окружающую среду. Однако процесс сжигания может вызвать вторичное загрязнение. Кроме того, ресурсы нефтешлама используются не оптимально. Во многих странах метод сжигания используют для утилизации твердых отходов или уменьшения их объема. Обычно отходы классифицируют на сухие, горючие и частично выгорающие. Выделяющееся при сжигании нефтешлама тепло может использоваться для получения пара или

электроэнергии, используемых для отопления или в производстве [19]. Схема процесса сжигания представлена на рис. 3.

В работе [20] исследовано сжигание нефтешлама с месторождения Джиансу, подобрано отношение топливо : нефтешлам, обеспечивающее эффективное сжигание. Процессом легко управлять; смесь угля с 30% нефтешлама горит лучше, чем чистый уголь. Метод позволяет очищать дымовые газы от оксида углерода, оксидов азота и сажи. Авторы работы [21] считают сжигание одним из наиболее эффективных подходов к безопасной утилизации отходов. Исследование и применение этой технологии обеспечивает полную утилизацию нефтешламов месторождений без загрязнения окружающей среды при эффективной рекуперации энергии и без необходимости транспортировки нефтешлама. Это важно для предприятий для обеспечения их стабильного развития.

В работе [22] проанализированы физические и химические характеристики нефтешлама. Его сжигание осуществляли в псевдооживленном слое на пилотной установке. Результаты показывают, что нефтешлам может стабильно гореть без добавления дополнительного топлива. Эффективность сжигания достигает 96,8%. Выбросы полихлорированного дибензодиоксида составляют

Таблица 1

Температура реакции, °С	Частота ультразвука, кГц	Эффективность обработки	Литературный источник
40; 50; 60; 70	19; 25; 40; 80	Степень отделения нефти более 90%	[13]
30–70	28; 40	Минимальное содержание нефти в остатке 0,055 г/г (на сухое вещество)	[14]
30–70	28; 40	То же	[15]
30–70	40	Степень отделения нефти 96,5%	[16]
55; 60	28	Содержание нефти в остатке 0,14 г/г (на сухое вещество)	[17]

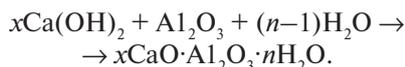


Рис. 3. Поточная схема утилизации нефтешлама сжиганием

0,07·10⁻⁹ г/нм³, диоксида азота — 387,45 мг/нм³, диоксида серы — 778,05 мг/нм³. При использовании систем очистки от кислых примесей выбросы загрязняющих воздух веществ при сжигании нефтешлама в псевдоожиженном слое удовлетворяют требованиям стандартов национальных служб по контролю за выбросами вредных отходов. В работе [23] для сжигания смесей нефтешлама с полиэтиленом использовали установку периодического действия с контролируемой подачей воздуха. Как показали результаты, количество образующихся в процессе сжигания полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) было незначительным. Содержание ПАУ в топливе является важнейшим фактором, влияющим на выбросы ПАУ. Совместное сжигание нефтешлама и пластика является перспективным методом уменьшения выбросов ПАУ и экономии дополнительного топлива.

Методы стабилизации

Отверждение. В этом процессе к нефтешламу добавляют определенное количество отверждающего вещества, которое вызывает ряд стабильных и необратимых физических и химических превращений, в результате которых образуется твердый материал, а вода и токсичные соединения связываются или оказываются заключенными в жесткой матрице. Отверждение представляет собой процесс гидратации, основными реакциями которого являются следующие:



Ионы Ca²⁺ и OH⁻ поступают в систему из нефтешлама и добавляемого отверждающего агента. На начальной стадии гидратации вяжущая способность отверждающих веществ невысока. На конечной стадии гидратации образуются сильные химические связи и формируется кристаллическая структура. Получаемый твердый материал имеет определенную прочность. Кристаллическая структура блокирует тяжелые металлы и некоторые токсичные органические соединения, поэтому скорость вымывания и фильтрации вредных веществ значительно снижается [24].

В 1984 г. было исследовано отверждение нефтешлама и протестирован ряд отверждающих агентов [25]. Было обнаружено, что лучшим отверждающим агентом является свежая и старая цементная пыль, обеспечивающая получение материала с высокой прочностью на сжатие. Оптимальное массовое отношение нефтешлам : свежая цементная пыль составляет 1:1, нефтешлам : старая цементная пыль — 1:2. В работе [26] экспериментально изучена вымываемость содержа-

щихся в отвержденном нефтешламе тяжелых металлов: свинца, хрома, кадмия, никеля и меди с использованием порядка выщелачивания токсичных веществ. Результаты показали малую (менее 5%) вымываемость металлов, так как металлы иммобилизованы в цементе.

Авторы работы [27] методами рентгеновской дифрактометрии, сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионной спектроскопии и дальней тонкой структуры рентгеновского спектра поглощения исследовали отверждение и стабилизацию смеси нефтешлама с НПЗ и золы от сжигания нефтешлама с использованием цементов I42.5 и П42.5. Результаты показали, что при отверждении происходит замедленное формирование этtringита и протекают основные реакции гидратации цемента. Методом рентгеновской дифрактометрии отвержденных образцов нефтешлама выявлено наличие цементной твердой фазы. Метод сканирующей электронной микроскопии подтвердил наличие в отвержденном нефтешламе этtringита. Отвержденные образцы золы содержали этtringит, замещенный хроматами.

В работе [28] для утилизации нефтешлама НПЗ применяли метод стабилизации и отверждения. Показано, что вымывание толуола, *o*-, *n*- и *m*-ксилолов и этилбензола из отвержденных образцов было одинаковым для обоих типов использованных цементов. Для образцов с содержанием 10% цемента обоих типов количество вымываемых

Таблица 2

Массовое отношение нефтешлам : цемент	Прочность на сжатие, МПа
1:1,5	10,4
1:1,6	11,6
1:1,8	12,4
1:2	13,2
1:2,2	15,8
1:2,43	16,1

соединений по сравнению с необработанным нефтешламом уменьшается на 80–98%. При увеличении количества добавляемого цемента была обнаружена интенсификация вымывания. Вымывание нафталина из отвержденных образцов происходило в три раза интенсивнее, чем из необработанного нефтешлама.

Авторы работы [29] проводили отверждение нефтешлама месторождения Чанкуинг. Содержание нефти в отвержденном шламе снизилось с 80 000 до 0,4 мг/л, содержание серы — с 4 до 0,4 мг/л. Прочность отвержденного шлама на сжатие составляла более 3 МПа. В работе [30] проводили отверждение нефтешлама с месторождения Дакуинг с помощью непосредственного введения веществ, ускоряющих коагуляцию. Была проведена оценка безопасности отвержденного нефтешлама для окружающей среды. При содержании 10% мас. вещества, ускоряющего коагуляцию, прочность отвержденного нефтешлама на сжатие составила 4,23 МПа. Раствор от выщелачивания отвержденного нефтешлама по всем характеристикам соответствовал требованиям национального стандарта на выбросы сточных вод, поэтому нефтешлам может быть безопасно захоронен.

В работе [31] исследован процесс отверждения нефтешлама месторождения Лиаохе с использованием в качестве отверждающего агента цемента. При отношении нефтешлам : цемент, равном 1:1,5, и содержании в отвержденном продукте 12,16 и 61,57% воды прочность последнего на сжатие составила соответственно 13,1 и 10,1 МПа. В табл. 2 приведена зависимость прочности на сжатие от массового отношения нефтешлам : цемент [31].

Биологическая обработка. Известны два метода биологической обработки нефтешлама. Первый заключается в добавле-

нии к нефтешламу питательной среды с последующими аэрацией, размножением и распространением изначально присутствующих в нефтешламе микроорганизмов, вызывающих деградацию загрязняющих веществ. Второй метод предполагает добавление к нефтешламу микроорганизмов, которые вызывают разложение углеводородов нефти. Согласно литературным данным [32, 33], при добавлении бактерий, разрушающих углеводороды, скорость разложения увеличивается на 50%.

Авторы работы [34] для определения биоразлагаемости содержащихся в нефтешламе стелелитейного завода нефтепродуктов в присутствии двух культур микроорганизмов, выращенных в лаборатории, проводили лабораторные исследования в периодических условиях. Через 60 сут. биodeградации содержание нефти в нефтешламе снизилось с 4,5–5 до 2,7–3%, т. е. на 40–45%. Скорость деградации при использовании двух культур была различной.

В работе [35] проведена оценка влияния концентрации нефтешлама на его биоразлагаемость в почве. Было показано, что суммарное разложение углеводородов и эффективность их удаления максимальны при небольшой концентрации нефтешлама. Добавление питательной среды замедляло биodeградацию нефтешлама. Эффективность ингибирования питательных сред повышалась с количеством добавляемых азота и фосфора. Парафины ввиду легкости биodeградации подвергаются разложению в первую очередь.

Авторы работы [36] исследовали влияние последовательного посева разлагающих углеводороды бактерий на скорость деградации углеводородов в почве. Дробное внесение групп бактерий приводит к увеличению суммар-

ной степени очистки почвы от углеводородов более чем на 30%. Указанный способ внесения бактерий привел к незначительному повышению степени удаления парафинов, однако при добавлении второй группы бактерий значительно увеличилась степень удаления ароматических углеводородов и асфальтеновых веществ.

В работе [37] проверена способность бактериальных штаммов разлагать нефтешлам, представляющий собой сложную смесь углеводородов нефти, осадков, тяжелых металлов и воды. Показано, что штамм бацилл разлагает парафины с длиной цепи C_{12} – C_{30} и ароматические углеводороды более эффективно, чем два других рассмотренных штамма. Штамм бацилл имеет значительные возможности по биоремедиации нефтешламов. В работе [38] приведены результаты лабораторного отбора нескольких сообществ природных бактерий и лабораторных испытаний для определения их эффективности в процессе биodeградации углеводородов нефтешламов с месторождения Отести. Степень микробиологической деградации углеводородов варьировала в пределах 16,75–95,85% в изменяющихся условиях и в пределах 16,85–51,85% в статических условиях. Авторы работы [39] обнаружили, что грибки могут завершить первую стадию деградации ПАУ нефтешлама с образованием органических кислот. При наличии органических кислот — источника углерода — грибки разлагают ПАУ до диоксида углерода и воды.

В работе [40] исследовали бактерии, полученные из почвы, загрязненной нефтешламом. Результаты показали, что в присутствии этих бактерий степень удаления из нефтешлама антрацена, фенантрена и пирена составляет соответственно 48; 67 и 22%. Авторы работы [41]

проводили биоремедиацию нефтешлама в полевых условиях на месторождении Шенгли на севере Китая. После биоремедиации физико-химические характеристики нефтешлама значительно улучшились. Во всех обработанных образцах нефтешлама снизилось суммарное содержание углеводов, в том числе ПАУ. Сравнение обработанных образцов нефтешлама с контрольным показало высокую активность микробных сообществ нефтешлама.

Сверхкритическое водное окисление (СВО) заключается в окислении органических растворенных в воде веществ с использованием в качестве окислителей кислорода или пероксида водорода. Процесс осуществляется при температуре и давлении, превышающих критическую точку воды (374,3°С и 22,12 МПа). Первоначальной областью применения СВО стала деструкция органических отходов. При продолжительности процесса менее 1 мин конверсия отходов может превышать 99% [42, 43]. Данная технология безопасна для окружающей среды и эффективна для переработки токсичных органических отходов. Процесс сопровождается выделением диоксида углерода, воды, азота и др., не вызывающих вторичного загрязнения. В 1982 г. работе [44] было предложено использовать СВО для переработки сточных вод. В процессе происходит полное разрушение органических веществ, реакция протекает за очень малое время.

В настоящее время в США СВО применяется для утилизации ракетного топлива, ядерных отходов, остатков химической промышленности, взрывчатых веществ, летучих кислот, промышленных отходов, бытового мусора [45] и других опасных для окружающей среды отходов. Германия, Франция, Швеция, Испания и Япония достигли



Рис. 4. Схема установки СВО:

1 — баллон с азотом; 2 — емкость с пероксидом водорода; 3 — нагреватель; 4 — реактор; 5 — газожидкостный сепаратор; 6 — насос высокого давления; 7 — контролирующее устройство

значительных успехов в области эффективной переработки промышленных токсичных отходов, дизельного топлива, городских отходов, полимеров [46], диоксинов [47] и др. На **рис. 4** приведена схема установки СВО.

В работе [48] выполнено моделирование процесса окисления нефтешлама в сверхкритической воде с использованием простой экспериментальной установки, сконструированной авторами. В условиях СВО на разрушение нефтешлама влияют продолжительность реакции, температура, давление и pH. Как показали результаты, процесс СВО обеспечивает удаление нефти из нефтешлама месторождений с эффективностью до 95%. В работе [49] при исследовании технологии переработки нефтешлама методом СВО выявлено, что с увеличением продолжительности реакции степень снижения химической потребности в кислороде повышается, а способность остатка к биологическому разложению снижается. Чем больше температура реакции, тем выше степень снижения химической потребности в кислороде. Таким образом, снижению химической потребности в кислороде благоприятствует высокая температура.

Авторы работы [50] проводили СВО нефтешлама в реакторе периодического действия при

температуре 390–450°С, продолжительности реакции 1–10 мин и давлении 25 МПа. С повышением температуры степень снижения химической потребности в кислороде увеличивалась. Биоразлагаемость остатка после СВО нефтешлама улучшалась. В работе [51] модельный и реальный нефтешламы перерабатывали методом СВО. Было показано, что при температуре 440°С, продолжительности реакции 10 мин, давлении 24 МПа и количестве пероксида водорода, в 5 раз превышающем теоретически необходимое, степень удаления нефти из реального нефтешлама может достигать 98,4%. В этих же условиях степень удаления нефти из модельного нефтешлама составила 93,15%.

В работе [52] исследовано влияние температуры, давления, продолжительности реакции и pH на степень снижения химической потребности в кислороде при переработке нефтешлама методом СВО. Как показали результаты эксперимента, промежуточными продуктами окисления являются оксид углерода и уксусная кислота, а диоксид углерода — конечный продукт. При температуре реакции 440°С, давлении 24 МПа, продолжительности реакции 10 мин и pH 10 степень снижения химической потребности в кислороде может превышать 98%.

Авторы работы [53] проводили окисление нефтешлама в сверхкритической воде в реакторе периодического действия при температуре 390–450°C, продолжительности реакции 1–10 мин, давлении 23–27 МПа. Степень снижения химической потребности в кислороде повышается с увеличением продолжительности реакции, температуры и исходной химической потребности в кислороде. При продолжительности реакции 10 мин степень снижения химической потребности в кислороде может достигать 92%.

Методы промышленного использования

Коксование является термическим процессом переработки углеводородов, протекающим по свободно-радикальному механизму [54]. В настоящее время коксование нефтешламов развивается по двум направлениям, одно из которых осуществляется с рециркуляцией продуктов. Выход жидких продуктов (бензиновой и дизельной фракций и газойля) может достигать 88,23% [55, 56]. При коксовании смесей нефтешлама и отходов полиэтилена выход жидких продуктов увеличивается [57]. Второе направление развития коксования нефтешлама заключается в использовании смесей нефтешлама с цементирующими и поглощающими кокс добавками. При поддержании оптимальных условий реакции адсорбент обеспечивает очистку реакционной среды от кокса. Добавление к нефтешламу ПАУ в количестве 8 мг/л увеличивает выход жидких продуктов [58].

В работе [59] для переработки нефтешлама предложена технология каталитического коксования. Результаты показали, что содержание углеводородов и тяжелых металлов в коксе не превышали требуемое стандартом GB4284–84 содержание загрязняющих веществ в коксе, применяемом в

сельском хозяйстве. Жидкие продукты коксования можно использовать как топливо или сырье для глубокой переработки. Авторы работы [60] проводили коксование нефтешлама для достижения норм по утилизации отходов и обеспечения регенерации нефти из нефтешлама. Показано, что на эффективность процесса влияют продолжительность реакции, температура, скорость нагревания и наличие продувки реакционной массы азотом. Выход жидких продуктов коксования превышает 80%, конверсия — 99,9%.

В работе [61] для переработки нефтешлама с высоким содержанием нефти, полученного с месторождения, использовали каталитическое коксование. С помощью однофакторного эксперимента и ортогонального планирования эксперимента проанализированы факторы, влияющие на выход продуктов. Твердые продукты коксования нефтешлама, отвечающие экологическим требованиям, могут использоваться для внесения в почву.

В работе [62] выявлен порядок четырех факторов, влияющих на выход жидких продуктов коксования нефтешлама:

- наличие продувки азотом >
- > температура реакции >
- > продолжительность реакции >
- > скорость нагревания.

При оптимальных условиях степень извлечения жидких продуктов превышает 80%, конверсия — 99,9%. В табл. 3 показано влияние продолжительности реакции на эффективность процесса.

Пиролиз. В этом процессе нефтешлам в отсутствие воздуха нагревается до температуры между

температурами кипения воды и крекинга углеводородов. Легкие углеводороды и вода отделяются в испарительной колонне; тяжелые углеводороды и неорганические соединения выводятся из колонны в виде осадка. Тяжелые углеводороды получают после разделения жидкости и твердой фазы [63, 64]. Процесс не вызывает загрязнения окружающей среды, поскольку пары углеводородов конденсируются. На рис. 5 приведена поточная схема пиролиза нефтешлама.

Авторы работы [65] в реакторах с псевдоожженным слоем проводили пиролиз нефтешлама от зачистки резервуаров. Было исследовано отделение жидких продуктов от твердой фазы и распределение выходов продуктов процесса при температуре от 460 до 650°. Было показано, что от твердой фазы можно отделить 70–84% нефтепродуктов. Некоторые твердые фракции являются пирофорными и окисляются с выделением большого количества тепла. Пиролиз в псевдоожженном слое является приемлемым процессом для получения из нефтешлама нефтепродуктов с высоким выходом. В работе [66] предпринята попытка превращения нефтешлама путем пиролиза в коммерчески привлекательные продукты: низкомолекулярные органические соединения и карбонатный остаток. Показано, что при температуре 377–697°C введение некоторых добавок повышает скорость реакции. Все добавки улучшают качество жидких продуктов. Унос золы с продуктами составляет 10% мас.

В работе [67] исследован пиролиз нефтешлама в присут-

Таблица 3

Показатели	Продолжительность реакции, мин					
	30	40	50	60	70	80
Выход жидких продуктов, %	64,38	70,24	77,68	81,92	82,67	82,81
Конверсия, %	92,59	97,35	99,20	99,67	99,91	99,94

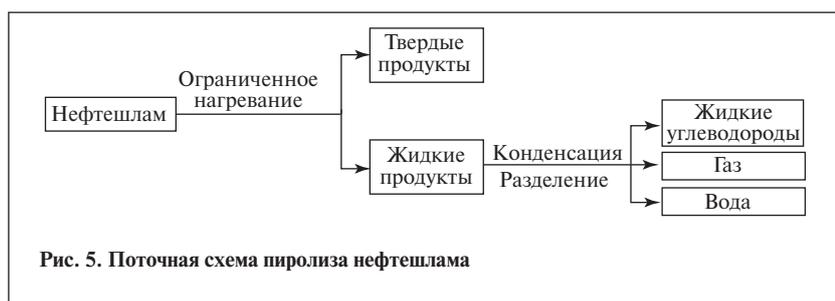


Рис. 5. Поточная схема пиролиза нефтешлама

ствии азота. Показано, что при температуре 377–437°C добавки увеличивают скорость реакции. По эффективности улучшения качества жидких продуктов добавки можно расположить в ряду:



В работе [68] в качестве сырья пиролиза использовали нефтешлам из резервуара для хранения нефти (НПЗ на севере Тайваня). Показано, что удаление из нефтешлама влаги значительно повышает его теплоту сгорания. Реакция пиролиза при температуре 177–527°C протекает полностью. Предложена кинетическая модель процесса пиролиза нефтешлама, удовлетворительно описывающая экспериментальные данные.

Результаты экспериментов по пиролизу нефтешлама [69] показали, что при температуре 377–437°C добавки по влиянию на увеличение скорости реакции можно расположить следующим образом: $\text{AlCl}_3 > \text{Al} > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{без добавок}; \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} > \text{FeCl}_3 > \text{Fe} > \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} > \text{без добавок}$ при 437°C. Введение добавок обеспечивает улучшение качества жидких продуктов пиролиза.

В работе [70] показано, что в интервале температур 177–527°C реакция пиролиза протекает полностью. При температуре ниже 350°C получают очень вязкий остаток, а при температуре выше 440°C — менее вязкий или твердый остаток. Основными газообразными продуктами (некон-

денсируемые при 25°C газы), кроме азота и диоксида углерода (50,88% мас.), являются углеводородные газы (25,23% мас.), вода (17,78% мас.) и оксид углерода (6,11% мас.).

В работе [71] показано, что реакция пиролиза нефтешлама начинается при температуре выше 200°C, и достигает максимальной интенсивности при 350–500°C. Ускорению реакции пиролиза способствуют высокая температура, наличие промежуточной стадии выдерживания реакционной массы и введение в реакционную массу катализатора. В работе [72] посредством измерения потери массы и определения состава газа пиролиза исследованы характеристики процесса пиролиза донного нефтешлама из резервуара. Показано, что основными газообразными продуктами, кроме азота и углеводородов, являются оксиды углерода и водород. Увеличение скорости нагревания приводит к максимальной интенсивности выделения углеводородных газов, которое смещается в высокотемпературную область. Около 80% общего количество органического углерода нефтешлама в процессе пиролиза может быть превращено в углеводороды.

Авторы работы [73] проводили пиролиз нефтешлама с использованием реактора с неподвижным слоем и внешним обогревом. Выявлено, что с увеличением содержания в нефтешламе летучих веществ выход жидких и газообразных продуктов повышается. Увеличение температуры ускоряет протекание первичных и вторич-

ных реакций распада. Слишком быстрое нагревание снижает выход твердых и жидких продуктов. Жидкие продукты пиролиза представляют собой смесь углеводородов, выкипающих в широких пределах, отличающуюся высоким содержанием парафинов. Газ пиролиза содержит главным образом углеводороды, твердый остаток — золу.

В работе [74] методом термogravиметрического анализа исследовали пиролиз нефтешлама в присутствии азота. Обнаружены два температурных интервала пиролиза органического вещества: 200–450°C и 450–900°C. Скорость нагревания не оказывает ощутимого влияния на пиролиз. Энергия активации в первом температурном интервале была больше, чем во втором. Содержание в нефтешламе воды не влияет на энергию активации.

Нагревание и промывка водой в присутствии реагентов. Данный метод заключается в нагревании разбавленного водой нефтешлама при добавлении определенного количества реагентов. При этом нефть десорбируется с поверхности твердой фазы. Указанный метод чаще применяется для обработки нефтяных залежей с высоким содержанием нефти, а также легких эмульсий и нефтяных песков.

Работа [75] посвящена исследованию переработки нефтешлама методом нагревания и промывки в присутствии реагентов и биологической обработки. Содержание нефти в шламе после промывки может быть снижено с 29 до 2,7%, степень извлечения нефти достигает 90,6%. Получаемая при промывке жидкость может использоваться для промывки новой порции нефтешлама. Промытый нефтешлам может непосредственно поступать на биологическую обработку. После аэробной биологической обработки продолжительностью

40 сут. степень очистки нефтешлама от нефтепродуктов достигает 95%.

Авторы работы [76] проводили предварительную обработку нефтешлама, после чего промывали нефтешлам горячим раствором щелочи, содержащим поверхностно-активные вещества (ПАВ). В оптимальных условиях, подобранных экспериментально, содержание нефти в модельном нефтешламе снизилось с 25 до 0,3%. При использовании реального нефтешлама содержание нефти в почве может быть снижено до 1,2%; что на 28% ниже, чем в процессе без использования предварительной обработки нефтешлама.

Сообщается [77], что компания «Xinjiang Oilfield» применяет процесс нагревания и промывки водой в присутствии дополнительного растворителя. После обработки содержание нефти в нефтешламе снижается с 8–30 до менее 0,3%, что соответствует требованиям стандарта GB 4284–84 на содержание загрязняющих веществ в шламе для сельскохозяйственного применения.

В работе [78] для промывки нефтешлама использовали ионогенные и неионогенные ПАВ. Показано, что додецилбензолсульфонат натрия, полиоксиэтилированные эфиры алкилфенолов и этоксилированный алкилсульфат натрия характеризуются высокой способностью к очистке и промывке нефтешлама. Раствор этоксилированного алкилсульфата натрия отличается большей эффективностью промывки нефтешлама; остаточное содержание нефти в нефтешламе составляет 1,25%.

Метод экстракции успешно применяется для переработки нефтешламов [79–84]. В этом процессе нефтешлам из системы очистки сточных вод после флотации разделяют на три ча-

Таблица 4

Стадии экстракции	Содержание органического вещества, %, после экстракции		
	в аппарате Сокслета	ультразвуковой	микроволновой
1	1,4515	0,9672	1,2351
2	0,1986	0,1508	0,1105
3	0,6384	0,4217	0,5455
4	0,5616	0,3124	0,4285

Примечание. Исходное содержание органического вещества приведено в работе [85].

сти: рециркулирующую воду, остаточный шлам и пену. После очистки содержание в воде суспендированных твердых частиц снижается; содержание органических веществ в воде также невелико, поэтому она возвращается в систему очистки стоков для повторного использования. Остаточный шлам главным образом состоит из крупных частиц неорганических веществ, содержание органических веществ в нем невелико. Остаточный шлам подвергают фильтрованию под давлением с получением осадка, который захоранивается. Пена содержит бо́льшую часть нефти, органических веществ, легких суспендированных твердых частиц и некоторое количество воды. Пену помещают в экстрактор для отделения нефти и органических веществ с целью их дальнейшего использования. Остающийся шлам возвращают на флотацию. Описанная технология переработки нефтешламов позволит решить проблему загрязнения окружающей среды, обеспечивает возможность использования содержащихся в нефтешламе органических веществ. Это один из наиболее эффективных методов защиты окружающей среды на месторождениях. Содержание органического вещества в нефтешламе после экстракции тремя методами приведено в табл. 4.

Перспективы развития технологий переработки нефтешламов

В настоящее время переработка и повторное использова-

ние нефтешлама по-прежнему находятся на стадиях экспериментальных исследований и пилотных испытаний. До сих пор ощущается недостаток универсальных надежных технологий и демонстрационных проектов. Большая часть исследований, направленных на регенерацию нефти из нефтешлама и очистку остаточного нефтешлама, все еще находится на ранних стадиях развития. Методов переработки нефтешламов больше, каждый из них имеет преимущества и недостатки. Различные физические и химические методы выделения нефти из нефтешлама главным образом используются для переработки нефтешлама с высоким содержанием нефти, поскольку в процессах применяются дорогие реагенты и оборудование, усложняющие процесс и повышающие эксплуатационные затраты. Кроме того, в этих методах могут образовываться сточные воды, требующие очистки. Хотя биологическая переработка нефтешлама характеризуется низкими расходом энергии, капитальными и эксплуатационными затратами, она требует сложной очистки сточных вод.

Помимо совершенствования технологии процессов, основным направлением дальнейших исследований станет разработка физико-химических, химико-биологических и других комбинированных методов переработки нефтешламов. Переработка нефтешламов сложного состава требует их своевременной сортировки и постадийной безопасной переработки и регенерации.

The petroleum industry is faced with the problem of developing an environmentally safe technology for recovering oil sludge. The present article examines the present status of oil-sludge treatment: volume reduction, stabilization, and commercial use. It is predicted that advances will be made in oil-sludge treatment.

Key words: *oil sludge, environmental protection, volume reduction, stabilization, industrial use.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liu H. Q., Pan Y., Li Y. C. — Environment Protection In Petrochemical Industry. — 2001. — N 1. — P. 33.
2. Li M. R., Sun X. D., Yuan C. G. — Journal of Petrochemical Universities. — 2006. — V. 19. — P. 30.
3. Cao F. Q., Zeng Q. H., He G. A. — Journal of Oil and Gas Technology. — 2005. — V. 27. — P. 572.
4. Chang C. Y., Shie J. L., Lin J. P. et al. — Energy & Fuels. — 2000. — V. 14. — P. 1176.
5. Zheng X. W., Cheng L. P. — China Resources Comprehensive Utilization. — 2008. — V. 26. — P. 34.
6. Yin X. B. — Environmental Protection of Oil & Gas Fields. — 2007. — V. 17. — P. 52.
7. Wang Y. R., Gu W. Q. — Petroleum Processing and Petrochemicals. — 2003. — V. 34. — P. 49.
8. Buyukkamaci N., Kucukselek E. — J. Hazard. Mater. — 2007. — V. 144. — P. 323.
9. Du G. Y., Liu F. C. — Natural Gas Chemical Industry. — 2010. — V. 4. — P. 35.
10. Zhou G. H., Fang S. R., Zhang J. M. — Chemical Engineering & Machinery. — 2003. — V. 5. — P. 306.
11. Li F. X., Xin Y., Chen W. — Environmental Pollution & Control. — 2001. — V. 3. — P. 105.
12. Hu X. B., Deng W. D., Xiao W. — Oilfield Chemistry. — 2004. — V. 21. — P. 251.
13. Wang X. Q., Yang Z. G., Xie J. — Chemical Engineering of Oil & Gas. — 2006. — V. 35. — P. 239.
14. Xu N., Wang W. X., Han P. F. et al. — J. Hazard. Mater. — 2009. — V. 171. — P. 914.
15. Wang W. X., Han P. F., Xu N. et al. — Research of Environmental Sciences. — 2008. — V. 21. — P. 52.
16. Yang J. S., Xu H. — Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section). — 2010. — V. 26. — P. 300.
17. Wang W. X., Han P. F., Lv X. P. — Chinese Journal of Environmental Engineering. — 2007. — N. 1. — P. 133.
18. Abouelnasr D. M., Zubaidy E. — In: Abu Dhabi International Petroleum Exhibition and Conference, Abu Dhabi, UAE, 3–6 November 2008, SPE 118179.
19. Chen C., Li S. Q., Yue C. T. et al. — Journal of Chemical Industry and Engineering. — 2006. — V. 57. — P. 650.
20. Wang D. P., Liu Z., Chen J. et al. — Environmental Protection of Oil & Gas Fields. — 2009. — V. 4. — P. 22.
21. Qin Y., Li H. X. — Technology Supervision in Petroleum Industry. — 2010. — V. 4. — P. 25.
22. Tang H. Y., Jin Y. Q., Yan J. H. — Power System Engineering. — 2008. — V. 24. — P. 13.
23. Li C. T., Lee W. J., Mi H. H. et al. — The Science of the Total Environment. — 1995. — V. 170. — P. 171.
24. Zhan Y. Z., Gao H. G., Zhang D. S. et al. — Environmental Protection of Oil & Gas Fields. — 2010. — V. 20. — P. 20.
25. Morgan D. S., Novoa J. I., Halff A. H. — J. Environ. Eng. — 1984. — V. 110. — P. 935.
26. Karamalidis A. K., Voudrias E. A. — J. Environ. Sci. Health Part A. — 2004. — V. 39. — P. 961.
27. Karamalidis A. K., Psycharis V., Nicolis I. et al. — Ibid. — V. 43. — P. 1144.
28. Karamalidis A. K., Voudrias E. A. — Environ. Technol. — 2007. — V. 28. — P. 1173.
29. Li L. M., Tang S. F., Fu M. L. et al. — Advances in Fine Petrochemicals. — 2005. — V. 10. — P. 41.
30. Yue Q., Tang S. F., Wang H. J. — Ibid. — 2007. — V. 12. — P. 21.
31. Qu C. T., Wang X. Q., Chen J. R. — Petroleum Processing and Petrochemicals. — 2006. — V. 37. — P. 67.
32. Ou Y. W., Liu Hong H., Yu Y. Y. et al. — Environmental Science. — 2006. — V. 27. — P. 160.
33. Guo S. H., Zhang H. R., Li F. M. et al. — Journal of Agro-environmental Science. — 2005. — V. 24. — P. 812.
34. Biswal B. K., Tiwari S. N., Mukherji S. — Bioresource Technology. — 2009. — V. 100. — P. 1700.
35. Tahhan R. A., Abu-Ateih R. Y. — International Biodeterioration & Biodegradation. — 2009. — V. 63. — P. 1054.
36. Tahhan R. A., Ammari T. G., Goussous S. J. et al. — Ibid. — 2011. — V. 65. — P. 130.
37. Verma S., Bhargava R., Pruthi V. — Ibid. — V. 57. — P. 207.
38. Lazar I., Dobrota S., Voicu A. et al. — Journal of Petroleum Science and Engineering. — 1999. — V. 22. — P. 151.
39. Boonchan S., Britz M. L., Stanley G. A. — Appl. Environ. Microbiol. — 2000. — V. 66. — P. 1007.
40. Jacques R. J. S., Okeke B. C., Bento F. M. et al. — Bioremediation Journal. — 2007. — V. 11. — P. 1.
41. Liu W. X., Luo Y. M., Teng Y. et al. — J. Hazard. Mater. — 2009. — V. 161. — P. 479.
42. Tester J. W., Cline J. A. — Corrosion. — 1999. — V. 55. — P. 1088.
43. Kritzer P., Dinjus E. — Chem. Eng. J. — 2001. — V. 83. — P. 207.
44. Pat. 4338199 (US).
45. Takahashi Y., Wydeven T., Koo C. — Adv. Space. Res. — 1991. — V. 99. — P. 483.
46. Watanabe M., Mochiduki M., Sawamoto S. et al. — J. Supercrit. Fluids. — 2001. — V. 20. — P. 257.
47. Meng L. H., Xu Y. H., Huang Y. D. — Environmental Protection of Chemical Industry. — 2000. — V. 20. — P. 16.
48. Jing G. L., Huo W. J., Cui B. C. — Journal of Southwest Petroleum University (Science & Technology Edition). — 2008. — V. 30. — P. 116.
49. Zhang S. M., Gao B. — Refining and Chemical Industry. — 2009. — V. 20. — P. 22.
50. Cui B. C., Cui F. Y., Liu X. J. et al. — Applied Chemical Industry. — 2009. — V. 38. — P. 332.
51. Jing G. L., Huo W. J., Cui B. C. — Modern Chemical Industry. — 2008. — V. 28. — P. 53.
52. Jing G. L., Huo W. J., Cui B. C. — Journal of Xian Shiyou University (Natural Science Edition). — 2008. — V. 23. — P. 69.
53. Cui B. C., Cui F. Y., Jing G. L. et al. — J. Hazard. Mater. — 2009. — V. 165. — P. 511.
54. Raney K. H. — Surfactants & Detergents. — 1991. — V. 68. — P. 525.
55. Zhao D. F., Zhao C. C., Lu S. — Research of Environmental Sciences. — 2000. — V. 13. — P. 55.
56. Zhao D. F., Lu S. — Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science). — 2002. — V. 26. — P. 90.

57. Zhang X. X., Geng C. X., Lu J. — Petroleum Refinery Engineering. — 2006. — V. 36. — P. 23.
58. Sang Y. M., Li F. S., Gu Q. B. et al. — Journal of Beijing Institute of Petrochemical Technology. — 2003. — V. 11. — P. 51.
59. Zhang Q. L., Han Z., Li Z. G. et al. — Oil-Gasfield Surface Engineering. — 2008. — V. 27. — P. 92.
60. Zhou J. J., Wu C. D., Zhao C. C. et al. — Journal of Beijing Institute of Petro-Chemical Technology. — 2007. — V. 15. — P. 53.
61. Jiang Y., Zhao D. F., Dong T. Y. et al. — Chinese Journal of Environmental Engineering. — 2007. — N. 1. — P. 115.
62. Zhou J. J., Zhao C. C., Zhao D. F. — Xinjiang Oil & Gas. — 2007. — N. 3. — P. 53.
63. Oolman F. F. Castakli, Bebrems G. P. — Hydrocarbon Processing. — 1992. — N. 8. — P. 67.
64. Pat. 4938877 (US).
65. Schmidt H., Kaminsky W. — Chemosphere. — 2001. — V. 45. — P. 285.
66. Shie J. L., Lin J. P., Chang C. Y. et al. — J. Anal. Appl. Pyrolysis. — 2004. — V. 71. — P. 695.
67. Shie J. L., Lin J. P., Chang C. Y. et al. — Conservation and Recycling. — 2003. — V. 39. — P. 51.
68. Shie J. L., Chang C. Y., Lin J. P. et al. — Journal of Chemical Technology and Biotechnology. — 2000. — V. 75. — P. 443.
69. Shie J. L., Chang C. Y., Lin J. P. et al. — Energy Fuels. — 2002. — V. 16. — P. 102.
70. Chang C. Y., Shie J. L., Lin J. P. et al. — Ibid. — 2000. — V. 14. — P. 1176.
71. Wang Z. Q., Guo Q. J., Liu X. M. et al. — Ibid. — V. 21. — P. 957.
72. Liu J. G., Jiang X. M., Zhou L. S. et al. — J. Hazard. Mater. — 2009. — V. 161. — P. 1208.
73. Song W., Liu J. G., Nie Y. F. — China Environmental Science. — 2008. — V. 28. — P. 340.
74. Chen S., Guo Q. J., Wang Z. Q. et al. — Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science). — 2007. — V. 31. — P. 116.
75. Zhao H. R., Su Y. J., Ye Y. et al. — Chemical Engineering of Oil and Gas. — 2003. — V. 32. — P. 396.
76. Tong L., Wei C. H., Zhao Z. Y. — Anhui Chemical Industry. — 2005. — P. 137. — P. 45.
77. Li H. M., Zhang Y. P., Yao G. M. et al. — Environmental Protection of Oil & Gas Fields. — 2010. — V. 20. — P. 46.
78. Jing G. L., Li M., Qin S. P. — Research Journal of Chemistry and Environment. — 2009. — V. 14. — P. 52.
79. Zhu H. — Environmental Protection of Chemical Industry. — 1994. — V. 14. — P. 12.
80. Zhou R. J., Gu L. J., Li D. H. — Ibid. — 2003. — V. 23. — P. 270.
81. Pat. 4931161 (US).
82. Pat. 4990237 (US).
83. Wang H. Q., Xin H. — Petrochemical Industry Technology. — 2004. — V. 11. — P. 62.
84. Huang W. S., Chang W. X. — Environmental Protection Science. — 2001. — V. 27. — P. 7.
85. Sun J. X. China Resources Comprehensive Utilization. — 2009. — V. 27. — P. 25.

Вниманию специалистов!

О. Н. Цветков

ПОЛИ- α -ОЛЕФИНОВЫЕ МАСЛА: ХИМИЯ, ТЕХНОЛОГИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ

Книга посвящена синтетическим смазочным маслам для новейших моделей автомобильной, авиационной техники, промышленности и энергетики. Обобщены принципиальные достижения в создании и улучшении эксплуатационных свойств смазочных масел, изготовленных с использованием поли- α -олефиновых базовых компонентов. Рассмотрены проблемы химии и технологии поли- α -олефиновых масел.

Книга представляет интерес для специалистов по производству, применению и реализации смазочных материалов, аспирантов и студентов нефтегазовых вузов, а также для широкого круга пользователей современной техники.

М.: Издательство «Техника», 2006. — 192 с.

С. Н. Онойченко

**ПРИМЕНЕНИЕ ОКСИГЕНАТОВ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ
ПЕРСПЕКТИВНЫХ АВТОМОБИЛЬНЫХ БЕНЗИНОВ**

Рассмотрены производство октаноповышающих кислородсодержащих добавок и их применение в составе перспективных автомобильных бензинов. Представлены материалы по исследованию влияния оксигенатов на физико-химические и эксплуатационные свойства бензинов. Приведены сведения об ассортименте октаноповышающих кислородсодержащих добавок и технические требования к ним.

Книга представляет интерес для работников нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности.

М.: Издательство «Техника», 2003. — 64 с.

О канцерогенности современных древесных дегтей

Приведены данные о содержании в дегтях пиролиза древесины канцерогенного углеводорода — бенз- α -пирена. Отмечено, что при пиролизе древесины существуют две температурные области образования бенз- α -пирена и что деготь с низким содержанием бенз- α -пирена необходимо отбирать в тех температурных интервалах, в которых бенз- α -пирен образуется в незначительных количествах.

Ключевые слова: пиролиз древесины, деготь, содержание бенз- α -пирена.

В 1932–1933 гг. были впервые получены химические канцерогенные вещества — полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), что дало начало работам по их выделению из каменноугольной смолы [1–3]. В то время считали, что канцерогенные ПАУ образуются в процессе пиролиза органических веществ лишь при температурах 700–800°C и что с понижением температуры их выход быстро снижается. Предполагали также, что при 500–600°C эти углеводороды могут быть обнаружены лишь в малых количествах, а при температурах ниже 500°C они практически не образуются.

Однако применительно к процессу пиролиза древесины эти факты трудно было согласовать с наличием бенз- α -пирена (БП) во всех видах копченых продуктов, хотя при производстве некоторых из них процесс проводили при температурах ниже 500°C. Кроме того, было известно, что при длительном и систематическом использовании древесного дегтя [4] и мазей, включающих деготь [5, 6], у человека может развиваться рак кожи.

В связи с этим П. П. Дикун с соавторами [7, 8] провел анализ продуктов пиролиза древесины, получаемых в диапазоне 300–600°C. Оказалось, что БП образуется уже при первичном разложении древесины, проте-

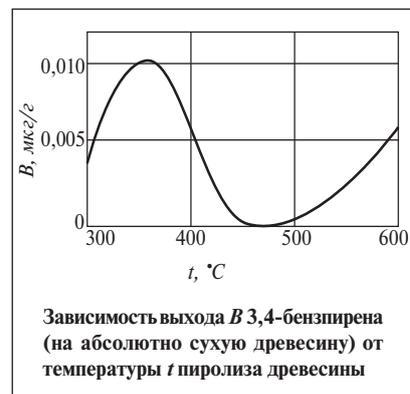
кающем при температурах ниже 300°C, и что существуют две температурные области, в которых происходит его образование (см. рисунок). Причины этого явления не установлены, но можно предполагать, что механизмы образования БП в двух указанных областях различны.

Факт существования низкотемпературного процесса образования БП представляет не только теоретический, но и практический интерес для ряда отраслей промышленности, в частности медицинской. Так, спектрально-флуоресцентный анализ древесных дегтей, являющихся медицинским препаратом, показал, что содержание БП в разных образцах различно [19] и зависит от особенностей технологии их получения.

Современные древесные дегти, купленные в аптеках г. Москвы, были исследованы с использованием тонкослойной хроматографии по следующей методике. Деготь (1 г) растворяли в бензоле (10 мл), а затем бензольный раствор (1 мл) добавляли к *n*-октану (9 мл), при этом асфальтены выпадали в осадок. *n*-Октановый раствор (0,2 мл) наносили полосой на стеклянные пластинки (90×120 мм) с незакрепленным тонким слоем нейтрального оксида алюминия, деактивированного естественной сорбцией воды из воздуха. Такое

количество наносимого раствора обусловлено использованием пипетки объемом 2 мл, размер капле из которой позволяет нанести на пластинку 0,2 мл раствора одной линией (семь-девять капле). Хроматограмму проявляли смесью (6:1) петролейного и серного эфиров. Пластинку без предварительного высушивания разделяли на несколько зон, флуоресцирующих и нефлуоресцирующих в ультрафиолетовых лучах лампы ПРК-4.

Широкая флуоресцирующая зона на пластинке начинается от верхнего ее конца, к которому подходит фронт фракционирующей смеси растворителей. При фракционировании дегтей флуоресцирующая полоса заканчивается лиловым свечением, но не всегда разделяется на четкие полосы. БП, как правило, обнаруживается в зоне лилового свечения, предыдущей полосе и следующей за ней флуоресцирующей полосе.



Поставщик дегтя	Содержание БП, мкг/кг	Поставщик дегтя	Содержание БП, мкг/кг
Фармацевтическое НПП «Ретиноиды» (г. Москва)		ПО «БИОЛИТ» (г. Томск)	
обр. 1	30	обр. 1	330
обр. 2	25	обр. 2	160
обр. 3	40	обр. 3	245
обр. 4	56	Лесхоз (г. Тавда)	
Фармацевтическая фабрика (г. Санкт-Петербург)		обр. 1	98
обр. 1	166		
обр. 2	6		

Модельные опыты показали, что глаз экспериментатора обнаруживает флюоресценцию БП при его концентрации 10^{-6} г/мл, ниже этой концентрации она визуально не обнаруживается. Если описанная хроматограмма не разбивается, а на пластинке люминесцирует узкая полоса, то это означает, что оксид алюминия некачественный и его необходимо взять из другой партии.

Для качественного анализа сорбент каждой зоны снимают в отдельную пробирку и проводят однократную экстракцию серным эфиром (2 мл) встряхиванием. Затем в эти же пробирки добавляют 3 мл *n*-октана, встряхивают и после оседания оксида алюминия экстракт замораживают в жидком азоте. Спектры люминесценции

регистрируют на спектрометре ДФС-12 с лампой ДРШ-500 в области 402–405 нм. Сорбенты зон, в спектрах которых обнаружена линия 403 нм, подвергают повторному многократному (4–5 раз) экстрагированию серым эфиром (по 2 мл) до тех пор, пока в спектрах смывов не исчезнет линия 403 нм.

Элюаты, снятые с зон пластинок, содержащих БП, сливают в один стакан и упаривают в естественных условиях под тягой до 5 мл. Полученный экстракт подвергают количественному анализу на спектрометре ДФС-12 по линейчатому спектру люминесценции Шпольского [10, 11] методом добавок. Прибор устанавливают по фону, создаваемому люминесцирующими примесями, присутствующими в исследуемом

образце экстракта. Относительная погрешность спектрального определения суммарного содержания БП не превышает 10%.

Спектрально-флюоресцентный анализ современных древесных дегтей показал, что содержание БП в них высокое (см. таблицу).

Фармакопейными статьями предприятий нормируется качество березового дегтя по такому показателю, как посторонние примеси, которые включают не более 0,002% 3,4-бензпирена.

Содержание 3,4-бензпирена в дегтях, получаемых фармацевтическим научно-производственным предприятием «Ретиноиды», составляет 0,002; 0,003 и 0,0056%, в дегтях, получаемых фармацевтической фабрикой г. Санкт-Петербурга, — 0,016; 0,0245 и 0,033%, в дегте лесхоза г. Тавды — 0,0098%. Эти показатели выше допустимого (0,002%).

Для получения дегтя с низким содержанием БП необходимо деготь отбирать в тех температурных интервалах, в которых БП образуется в незначительных количествах. Технология получения березового дегтя с низким содержанием БП (0,12 мкг/кг) описана в работе [12].

Data are presented on the content of the carcinogenic hydrocarbon benz- α -pyrene in pitch from the pyrolysis of wood. It is noted that during wood pyrolysis benz- α -pyrene forms in two temperature ranges; low benz- α -pyrene pitch must be extracted in the temperature ranges where benz- α -pyrene forms in negligible quantities.

Key words: wood pyrolysis, pitch, benz- α -pyrene.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cook J. — Proc. Roy. Soc., Ser. B. — 1932. — V. 3. — P. 485.
2. Cook J., Heiger I., Kennaway E. L. — Ibid. — P. 455.
3. Cook J., Hewitt C., Heiger I. — Journ. Chem. Soc. — 1933. — P. 395–405.
4. Шустеров Г. — Омский медицинский журнал. — 1926. — № 4/5. — С. 71.
5. Ковтунович Г. П. — Врачебная газета. — 1931. — № 4. — С. 272–274.
6. Greither A., Gisbertz C., Ippen H. — Zeitschlechts Krankheiten. — 1967. — V. 42. — N 15. — P. 631–635.
7. Дикун П. П., Ливеровский А. А., Шмулевская Э. И. — Вопросы онкологии. — 1967. — Т. 13. — № 3. — С. 80–85.
8. Дикун П. П., Ливеровский А. А., Шмулевская Э. И. — Там же. — № 11. — С. 73–75.
9. Шабад Л. М., Серковская Г. С. — Экспериментальная хирургия и анестезиология. — 1971. — № 6. — С. 3–6.
10. Шпольский Э. В., Ильина А. А., Климова Л. А. — Доклады Академии наук СССР. — 1952. — Т. 87. — С. 935.
11. Шпольский Э. В. — Успехи физических наук. — 1960. — Т. 71. — Вып. 2.
12. Серковская Г. С. — ХТТМ. — 2000. — № 1. — С. 47–48.