

Химия и технология топлив и масел

2(552) '2009

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

Учредители

Министерство энергетики
Российской Федерации

Российский государственный
университет нефти и газа
им. И. М. Губкина

Ассоциация
нефтепереработчиков
и нефтехимиков

Всероссийский
научно-исследовательский
институт по переработке нефти

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
И. Г. Фукс

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

Содержание

ТЕХНОЛОГИЯ

И. Д. Резниченко, Л. Г. Волчатов, Л. А. Левина, А. П. Бочаров. 3
Новая технология получения основы
гидравлического масла АМГ-10

Р. Р. Везиров, С. А. Обухова, Н. Р. Везирова, Т. Х. Султанов. 5
Повышение эффективности процесса
замедленного коксования
путем сочетания с процессом висбрекинга

Ф. Р. Исмагилов, В. Д. Зорин, В. В. Калинин, 7
С. С. Юнусов, З. Ф. Исмагилова, Т. В. Зорина.
Перспективный подход к снабжению нефтеперерабатывающих
и нефтехимических заводов инертным газом

АППАРАТУРА

Б. З. Соляр, Л. Ш. Глазов, И. М. Либерзон, Е. А. Климцева, 10
А. Э. Аладышева, В. Н. Попов, Н. Г. Годжаев.
Реконструкция реактора каталитического крекинга
установки Г-43-107М/1

ХИММОТОЛОГИЯ

Ж. Ю. Гусакова, А. Л. Самошкин, Л. А. Поняев, А. Н. Полетаев. 12
Гидравлическое масло на основе глубокоочищенных
легких фракций вторичных процессов

ИССЛЕДОВАНИЯ

А. Х. Шарипов, И. Р. Нигматуллин, В. Р. Нигматуллин. 14
Очистка масляных фракций от сульфидов

Ван Линьсюе, Ли Чуньху, Инь Хайянь, Фэн Лицзюань, 20
Юй Инминь, Хоу Инфэй.
Удаление серы из бензина каталитического крекинга-флюид
при помощи адсорбции полукоксом

Ф. Х. Алиева, М. А. Мамедьяров. 24
Химическая структура и вязкостно-температурные свойства
эфиров алкенилэтановых кислот

В. М. Фарзалиев, Г. Б. Бабаева, М. Т. Аббасова, 28
О. Г. Набиев, З. К. Солтанова, Я. М. Керимова.
Производные N-алкил(арил)-1,2(1,3)-диазадициклоалканов.
Антимикробные свойства

В. И. Вигдорович, А. Ю. Таныгин, Е. Д. Таныгина, 31
В. Ф. Селеменов, А. А. Назарова.
Составы на основе рапсового масла для защиты
от атмосферной коррозии металлических конструкций

МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Г. Н. Кишкилев, В. А. Астафьев, А. В. Исаев, М. И. Фахрутдинов. 39
Оценка термоокислительной стабильности реактивных топлив
в условиях двухфазной замкнутой системы

Ю. М. Цодиков, Н. В. Мостовой, В. С. Едигарова. 44
Расчет вязкости топочного мазута в моделях
оптимального планирования

А. И. Нестеренко, Ю. С. Берлизов, Ю. Ю. Берлизова. 47
Расчет средневзвешенного числа циклов кавитационной
интенсификации крекинга нефтяного сырья

ЭКОЛОГИЯ

А. Л. Катков, Е. И. Малов, В. Б. Коптенармусов, А. А. Смыслов, 51
И. И. Сорокин, А. И. Пушкинский, К. Я. Черненко.
Очистка углеводородных газов от серосодержащих соединений
сорбентами на основе железомарганцевых композиций

Ю. В. Поконова. 54
Органоминеральные адсорбенты, полученные на основе цеолитов
с использованием крекинг-остатков

Chemistry and Technology of Fuels and Oils

2(552)'2009

Свидетельство о регистрации
№ 01441.

Выдано 4 августа 1992 г.
Министерством печати
и информации
Российской Федерации

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

Редактор

С. Е. Шанурина

Компьютерный набор,
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

TECHNOLOGY

- I. D. Reznichenko, L. G. Volchatov, L. A. Levina, and A. P. Bocharov.* 3
New Technology to Manufacture a Base for AMГ-10 Hydraulic Lube
- R. R. Vezirov, S. A. Obukhova, N. R. Vezirova, T. Kh. Sultanov.* 5
Increase of Efficiency of the Delayed Coking Process Thanks
to a Combination with the Visbreaking Process
- F. R. Ismagilov, V. D. Zorin, V. V. Kalinin, S. S. Yunusov,
Z. F. Ismagilova, and T. V. Zorina.* 7
The Advanced Approach to Supply Noble Gas
to Refineries and Petrochemical Plants

EQUIPMENT

- B. Z. Soljyr, L. S. Glazov, I. M. Liberzon, E. A. Klimtseva,
A. E. Aladysheva, V. N. Popov, and N. G. Godzhaev.* 10
Revamping of the Catcracking Reactor of the G-43-107M/1 Unit

CHEMMOTOLOGY

- Z. Yu. Gusakova, A. L. Samoshkin, L. A. Ponyaev, and A. N. Poletaev.* 12
Hydraulic Lub Based on Finely Treated Cuts
of the Secondary Processes

RESEARCH

- A. Kh. Sharipov, I. R. Nigmatullin, and V. R. Nigmatullin* 14
Treatment of Lube Cuts from Sulphides
- Wang Linxue, Li Chunhu, Yin Haiyan, Feng Lijuan,
Yu Yingmin, Hou Yingfei.* 20
Sulphur Removal from Gasoline of the Fluidized Catcracking
with the Semicoke Adsorption
- F. Kh. Alieva and M. A. Mamed'yarov.* 24
Chemical Structure and Viscous-temperature Properties
of Olefin Siccine Acid Esters
- V. M. Farzaliev, G. B. Babaeva, M. T. Abbasova, O. G. Nabiev,
Z. K. Soltanova, and I. M. Kerimova.* 28
Derivatives of N-Alkil (Aryl)-1,2 (1,3)-Diazocycloalkanes.
The Antimicrobial Action
- V. I. Vigdorovich, A. Yu. Tanygin, E. D. Tanygina,
V. F. Selemenev, and A. A. Nazarov.* 31
Compositions Based on Colza Oil to Protect
the Metal Constructions against Atmospheric Corrosion

METHODS OF ANALYSIS

- G. N. Kishkilev, V. A. Astaf'ev, A. V. Isaev, and M. I. Fakhruddinov.* 39
Thermooxidizing Stability Estimation of Jet Fuel
in the Two-Phase Loop System
- Yu. M. Tsodikov, N. V. Mostovoi, and V. S. Edigarova.* 44
Viscosity Calculation of Fuel Oil in the Models of Optimal Planning
- A. I. Nesterenko, Yu. S. Berlizov, and Yu. Yu. Berlizova.* 47
Calculation of the Weighted Average Number of Cycles
of Cavitation Strengthening of the Crude Oil Cracking

ECOLOGY

- A. L. Katkov, E. I. Malov, V. B. Koptenarmusov, A. A. Smyslov,
I. I. Sorokin, A. I. Pushkinsky, and K. Ya. Chernenko.* 51
Treatment of Hydrocarbon Gas from Sulphurous Compounds
with the S Based on Fe-Mg Compositions
- Yu. V. Pokonova.* 54
Organomineral Zeolite Based Adsorbents
with Use of the Cracking Resids

И. Д. Резниченко, Л. Г. Волчатов, Л. А. Левина, А. П. Бочаров
ОАО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза»

Новая технология получения основы гидравлического масла АМГ-10

Разработана технология получения основы для гидравлических масел методом глубокого гидрирования фракции дизельного топлива зимнего на композиции гидрирующего и депарафинирующего катализаторов. Получен допуск к производству и применению опытной партии продукта.

Гидравлическое масло АМГ-10 используется в гидросистемах авиационной и наземной техники, работающей в широком диапазоне температур окружающей среды: от -60 до $+55^{\circ}\text{C}$. На Ангарском заводе катализаторов и органического синтеза разработана и внедрена в производство новая технология* получения его основы на собственных катализаторах и имеющемся оборудовании.

Исходя из специфических условий эксплуатации гидравлических масел, пригодных для широкого применения, новая технология должна обеспечивать получение их основы улучшенного качества по таким показателям, как вязкость при низких температурах и температура застывания. Эта задача решена с помощью процессов глубокого гидрирования и гидродепарафинизации стандартного дизельного топлива зимнего (ДТЗ), выпускаемого по ГОСТ 305 в ОАО «АНХК», на композиции гидрирующего и депарафинирующего катализаторов в блоке высокого давления.

Технологический процесс производства основы для масла АМГ-10 включает три стадии:

- стабилизацию дизельного топлива с выделением фракции с температурой начала кипения $210\text{--}230^{\circ}\text{C}$ — сырья для стадии гидрирования;

*Пат. 231068 (РФ).

- глубокое гидрирование вышеуказанного сырья в блоке высокого давления;

- выделение основы масла АМГ-10 в процессе ректификации гидрогенизата в вакуумной колонне непрерывного действия.

Стабилизация ДТЗ проводится для исключения из сырья гидрирования балластных углеводородных фракций. Для этого в схему производства включена ректификационная колонна роторного типа, работающая при остаточном давлении $9,31\text{--}11,97$ кПа.

Гидрирование подготовленной дизельной фракции проводится в трехреакторном блоке высокого давления. В первый по ходу дви-

жения сырья реактор загружены послойно катализаторы гидрирования ГО-38А (ТУ 38.40183–92) и депарафинизации СГК-5 (ТУ 2177-006-46693103–2004). В оставшиеся два реактора для обеспечения требуемой глубины гидрирования ароматических углеводородов загружен катализатор ГО-38А.

Процесс проводится при давлении 25 МПа и температуре в реакторах Р-1, Р-2 и Р-3 соответственно $350\text{--}370$, $340\text{--}360$ и $340\text{--}350^{\circ}\text{C}$, объемной скорости подачи сырья $0,2\text{--}0,3$ ч $^{-1}$.

Получаемый гидрогенизат имеет следующие показатели качества: плотность при 20°C —

Показатели	Норма по ТУ 0253-021-46693103-2006	Основа масла АМГ-10
Плотность при 20°C , кг/м 3	Не более 850	830
Вязкость, мм 2 /с		
при 50°C	Не менее 2,2	2,3
при -50°C	Не более 200	175
Температура, $^{\circ}\text{C}$		
начала кипения	Не ниже 210	225
вспышки (в открытом тигле)	Не ниже 93	96
застывания	Не выше -72	-72
Суммарное содержание сернистых, %	Не более 2	1
Кислотное число, мг КОН/г	Не более 0,3	Отс.
Содержание		
механических примесей	Отс.	Отс.
влаги	Отс.	Отс.
Анилиновая точка, $^{\circ}\text{C}$	Не ниже 76,2	77,9
Испытание на коррозию медной пластины	Не нормируется	Выдерживает

803 кг/м³; показатель преломления n_D^{20} — 1,4465; вязкость при 50°С — 1,5 мм²/с; содержание сульфидирующихся углеводородов — 2% мас.; выдерживает испытание на коррозию медной пластины.

Как следует из приведенных данных, гидрирование на предложенной композиции катализаторов в указанных условиях обеспечивает получение гидрогенизата, удовлетворяющего требованию по содержанию ароматических углеводородов.

Выделенная из гидрогенизата основа масла АМГ-10 по физико-химическим характеристикам (см. **таблицу**) полностью соответствует требованиям ТУ 0253-021-46693103—2006.

Дополнительно к требованиям ТУ она оценивается по показателю «испытание на коррозию медной пластины». Этот показатель гарантированно обеспечивается при соблюдении всех требований, заложенных в новую технологию производства данного продукта.

По данным ОАО «ВНИИ НП», полученная по новой технологии основа состоит из парафино-нафтеновых углеводородов с большим количеством алкильных радикалов, что обеспечивает ее хорошие низкотемпературные и вязкостно-температурные свойства. Ароматические углеводороды в составе основы отсутствуют.

Опытная партия масла АМГ-10 на этой основе успешно прошла квалификационные испытания и допущена к производству.

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.

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.

Р. Р. Везиров, С. А. Обухова, Н. Р. Везирова, Т. Х. Султанов
ГУП «Институт нефтехимпереработки РБ»

Повышение эффективности процесса замедленного коксования путем сочетания с процессом висбрекинга

Общеизвестно, что электродный нефтяной кокс, используемый в основном в алюминиевой промышленности для получения анодных масс для выплавки алюминия, производится в недостаточном количестве. С другой стороны, НПЗ заинтересованы в глубокой переработке нефти с максимальным выходом дистиллятных продуктов — бензина и дизельного топлива. В связи с этим актуальной задачей является разработка технологических решений, обеспечивающих как максимальный выход дистиллятов, так и получение кокса замедленного коксования хорошего качества в требуемом объеме.

Прямой способ решения задачи — строительство новых установок замедленного коксования (УЗК) или реконструкция действующих с увеличением производительности требует больших капитальных затрат. В то же время потенциальные возможности действующих УЗК полностью не использованы и при правильных технологических подходах способны обеспечить значительное увеличение объема производства кокса.

Одним из факторов, сдерживающих увеличение производительности УЗК, является высокая нагрузка на основную колонну ректификации и связанное с ней оборудование. Повышение коксуемости сырья приводит к увеличению выхода кокса и соответствующему уменьшению выхода легких продуктов — газа,

бензина, легкого и тяжелого газойлей. При переработке конкретного нефтяного сырья повышение коксуемости имеет определенные ограничения, связанные как с природой сырья (мазуты малосернистых нефтей, как правило, характеризуются низким содержанием асфальтенов, смол и полициклических ароматических углеводородов), так и с техническими возможностями установок (блоков) вакуумной перегонки.

Предварительная термическая обработка прямогонного сырья способствует разгрузке колонны УЗК, поскольку часть легких продуктов, обычно образующихся при коксовании, образуется и удаляется еще до УЗК. И чем больше глубина предварительной термической обработки, тем большая часть легких продуктов разложения удаляется из сырья до УЗК.

В качестве стадии предварительной термической обработки может быть рассмотрен процесс висбрекинга, используемый на ряде НПЗ для получения котельного топлива из гудронов. При отсутствии этого процесса под него может быть перепрофилирована какая-либо выведенная из эксплуатации установка АВТ (АТ) или АТ-ТК.

Для одного из российских НПЗ, имеющего в составе недогруженную установку висбрекинга гудрона потенциальной производительностью 2 млн. т/год и УЗК гудрона производительностью 600 тыс. т/год, была разработана технология, включающая глубо-

кий висбрекинг (мягкий термокрекинг) гудрона с получением максимального количества дистиллятных продуктов в основной атмосферной ректификационной колонне. Данная технология предусматривает получение в атмосферной колонне наряду с легкими продуктами — бензином и легким газойлем тяжелого газойля (фракции 360–450 °С) без применения дополнительной вакуумной колонны.

Благодаря этому повышаются коксуемость остатка > 400 °С висбрекинга в 1,4–1,6 раза и содержание в нем полициклических ароматических углеводородов, образующихся в результате термического крекинга смол и асфальтенов.

Тяжелый остаток висбрекинга используется в качестве сырья УЗК. Значительно большая его коксуемость и повышенное содержание в нем полициклических ароматических углеводородов способствуют увеличению выхода кокса на УЗК в ~1,5 раза при той же ее производительности по сырью (600 тыс. т/год). При этом нет необходимости в 36-часовом коксовании тяжелого остатка висбрекинга для достижения требуемой прочности кокса. Нормальная прочность кокса и содержание в нем летучих веществ достигаются при коксовании в течение 24 ч и температуре на выходе из печей на 3–4° ниже, чем при коксовании прямогонного гудрона при той же температуре на входе в камеры коксования, что объясняется меньшим отри-

цательным тепловым эффектом разложения по трансферной линии печь — камера коксования. Со всех точек зрения 48-часовой цикл работы коксовых камер (24 ч — коксование, 24 ч — подготовка) является наиболее оптимальным и практикуется на ряде УЗК.

В результате предварительного крекирования сырья и глубокого отбора дистиллятов при висбрекинге снижается выход легких продуктов при коксовании тяжелого остатка висбрекинга, а следовательно, снижается нагрузка на колонну УЗК. Повышение коксуемости сырья и соответственно увеличение в 1,5 раза выхода кокса на УЗК при цикле коксования 24 ч и существующей производительности (600 тыс. т/год) равнозначно увеличению производительности УЗК до 900 тыс. т/год по сырью при существующем сырье и выходе кокса с циклом коксования 36 ч.

Таким образом, правильно подобранное сочетание процессов висбрекинга и коксования обеспечивает существенное увеличение глубины переработки нефти, а также увеличение объема производства качественного малосернистого кокса без значительных капитальных затрат. В отличие от варианта увеличения производительности УЗК путем снижения коэффициента рециркуляции (до 1,1 и менее), что приводит к резкому ухудшению качества кокса по таким показателям, как прочность и содержание мелочи, предложенный вариант обеспечивает хорошее качество кокса.

Для другого российского НПЗ, планирующего строительство новой УЗК производительностью 1200 тыс. т/год и имеющего в составе установку висбрекинга производительностью 1700 тыс. т/год, были разработаны два варианта получения кокса.

Первый включал коксование остатка обычного (неглубокого) висбрекинга с коксуемостью

25–30%. В этом случае в связи с образованием в процессе коксования достаточно большого количества паров при использовании коксовых камер диаметром 7 м требовалась четырехкамерная двухблочная конфигурация УЗК вследствие недопустимости превышения предельной скорости паров в сечении коксовой камеры.

Во втором варианте предусматривался глубокий висбрекинг (мягкий термокрекинг) гудрона в условиях, обеспечивающих максимальный выход легких и газойлевых (включая вакуумированной) продуктов и последующее коксование тяжелого остатка висбрекинга с коксуемостью 35–40%. Поскольку значительная часть легких продуктов, обычно образующихся в процессе коксования, образуется и удаляется еще на стадии висбрекинга (мягкого термокрекинга), скорость паров в камере коксования значительно снижается.

Расчеты показали, что в этом варианте для достижения допустимых скоростей паров при коксовании требуется только одна камера диаметром 7 м, а не две одновременно, как в первом варианте. На основании этого был разработан трехкамерный вариант коксования тяжелого остатка висбрекинга, включающий 12-часовое коксование и 24-часовую подготовку каждой камеры.

Поскольку сырье УЗК во втором варианте является продуктом глубокой термической конверсии, для формирования из него прочной массы кокса достаточно 12-часового коксования, тогда как для получения кокса такой же прочности из прямогонного гудрона необходимо не менее 24 ч.

При рассмотрении этих вариантов количество образующегося кокса принималось одинаковым. Если принять, что выход кокса на гудрон (или суммарный объем по-

лученного кокса при одинаковом количестве гудрона) при предварительной термической обработке снижается* (и чем больше глубина предварительного термического разложения, тем меньше выход кокса на гудрон), то время коксования при глубоком висбрекинге сырья и трехкамерной конфигурации реакторного блока может быть увеличено до 13–14 ч при том же объеме коксовой камеры. Увеличение времени коксования в этом случае, достигаемое путем уменьшения общего количества кокса, также благоприятно сказывается на его прочности. Время подготовки камеры (пропарка, охлаждение, выгрузка кокса, нагревание) увеличивается до 26–28 ч, что обеспечивает очень благоприятные условия работы коксовых камер (суммарное время охлаждения и нагревания — не менее 12–14 ч) и гарантирует их длительную безотказную работу.

Учитывая высокую капитальность реакторного блока УЗК, связанную как с самой камерой коксования, так и с сопутствующим оборудованием и строительными конструкциями, сокращением числа камер с четырех до трех можно достичь уменьшения капитальных затрат ориентировочно на 700–800 млн. руб. в ценах 2008 г. Экономия капитальных затрат на реакторном блоке УЗК при использовании тяжелого остатка висбрекинга сопоставима со стоимостью новой установки висбрекинга и значительно превышает необходимые затраты на перевод какой-либо из существующих установок на процесс висбрекинга.

Таким образом, правильно подобранное сочетание процессов висбрекинга и коксования способно значительно повысить эффективность последнего как на существующих, так и на вновь проектируемых УЗК.

*Везиров Р. Р., Обухова С. А., Теляшев Э. Г. — ХТТМ. — 2006. — № 2. — С. 5–9.

Ф. Р. Исмагилов, В. Д. Зорин, В. В. Калинин,
С. С. Юнусов, З. Ф. Исмагилова, Т. В. Зорина

ООО «Волгограднефтепроект»,
Астраханский государственный технический университет

Перспективный подход к снабжению нефтеперерабатывающих и нефтехимических заводов инертным газом

Проанализированы преимущества и недостатки методов получения инертных газов, используемых на нефте- и газоперерабатывающих заводах.

В связи с наметившейся тенденцией реконструкции и строительства установок по производству серы показана перспективность создания блоков для получения инертных газов на основе обработки дымовых газов этих установок.

Изложены принципиальные подходы к созданию технологии получения инертных газов.

Основным из них является технологическое и аппаратное совмещение процессов очистки отходящих газов установки Клауса с блоком доочистки дымовых газов с получением азота и диоксида углерода.

Оснащение нефте- и газоперерабатывающих, а также нефтехимических заводов надежной системой снабжения инертным газом положительно сказывается на их производственной деятельности и безопасности производства. На нефтеперерабатывающих заводах (НПЗ) инертный газ, например, применяется для регенерации катализаторов риформинга, изомеризации и гидроочистки, для продувки, опрессовки и поддержания газовой «подушки» в емкостях с легкоокисляемыми продуктами [1].

Допустимое содержание в инертном газе кислорода определяется отраслевыми правилами. На нефтеперерабатывающих и нефтехимических предприятиях в зависимости от характера производства оно ограничивается 0,5–5% об. [2]. Содержание в инертном газе оксида углерода не должно превышать 20 мг/м³, что соответствует предельно допустимой концентрации этого соединения в производственных помещениях.

На НПЗ инертный газ первоначально получали сжиганием

газового топлива в токе атмосферного воздуха при минимальном избытке последнего с последующими очисткой дымовых газов от оксида углерода и их осушкой. В дальнейшем для некоторых каталитических процессов было установлено ограничение содержания в инертном газе диоксида углерода: оно должно быть меньше его количества, которое образуется при сжигании топлива.

Для снижения содержания диоксида углерода до требуемого — 0,2% об. дымовые газы подвергают абсорбционной очистке щелочью или этаноламинами [3]. Это требование обусловило внедрение на заводах установок получения чистого азота низкотемпературным разделением воздуха. На азотных или азотнокислородных установках степень чистоты получаемого азота может достигать 99,99% об.

Реализация названных методов на практике связана с рядом трудностей. При сжигании топлива в печах со скруббером или на специальных установках требуются дополнительные затраты на очистку дымовых газов от оксидов

углерода, сажевых примесей, а также от оксидов азота и серы.

На установке низкотемпературного разделения воздуха происходит накопление таких взрывоопасных примесей, как ацетилен, углеводороды, кислородорганические соединения, компрессорное масло [4]. Очистка воздуха от этих примесей связана с дополнительными затратами и не всегда позволяет достичь желаемого результата.

Указанные факторы являются одной из причин продолжающегося изучения возможности создания и внедрения на нефтеперерабатывающих и нефтехимических заводах новых процессов получения азота. С этой точки зрения внимание привлекают установки разделения воздуха с использованием мембранных и адсорбционных аппаратов, в частности аппаратов короткоциклового адсорбции. Интересен метод получения азота низкотемпературным ректификационным разделением сопутствующих углеводородных газов некоторых нефтяных месторождений, в составе которых значительна доля

азота. Установки на основе этого метода могут быть использованы для обеспечения инертным газом газоперерабатывающих заводов.

Поиск альтернативных процессов получения инертного газа должен привести к улучшению технико-экономических показателей и созданию резервного источника снабжения заводов инертным газом. Последнее условие имеет важное значение для повышения безопасности работы завода.

Одним из потенциальных и доступных источников обеспечения нефте- и газоперерабатывающих заводов азотом, по нашему мнению, в перспективе могут стать отходящие газы с установки переработки сероводородсодержащих газов с получением серы по методу Клауса. В этих газах после осушки содержание азота достигает 50% и более, остальное их количество представляет диоксид углерода, т. е. отходящие газы почти полностью состоят из смеси инертных газов. Соотношение между этими двумя компонентами зависит от содержания сероводорода в «кислом» газе, направляемом в качестве сырья на установку Клауса. В нефтезаводских «кислых» газах содержание сероводорода может достигать 95% об., следовательно, отходящие газы в основном будут состоять из азота.

Для подачи в заводскую систему инертного газа отходящие газы установки получения серы должны быть обязательно подвергнуты осушке и очистке от побочных продуктов процесса, состав которых достаточно подробно изучен [5]. Кроме паров воды и диоксида углерода они содержат диоксид серы, дисульфид углерода, сульфидоксид углерода, оксид углерода, оксиды азота и водород. В их составе обнаруживаются также не вступивший в реакцию кислород воздуха и в небольших количествах сера в виде

паров и аэрозолей. Наблюдаемое на практике колебание в соотношении количеств указанных примесей в отходящих газах разных установок Клауса зависит от вида применяемого катализатора, режимных параметров процесса и состава сырья.

Установки Клауса являются одними из основных источников загрязнения атмосферы на заводе диоксидом серы. Для соблюдения экологических требований в последние годы на отечественных нефтеперерабатывающих предприятиях заметное внимание уделяют обновлению установок производства серы с одновременным оснащением их узлом очистки отходящих газов. Например, таким узлом оснащена установка производства серы, построенная в ООО «ЛУКОЙЛ—Пермнефтеоргсинтез» по рабочей документации ОАО «Гипрогазочистка» на основе базового проекта компании «Comprimo» (Нидерланды). На этой установке процесс очистки отходящих газов осуществляется методом СКОТ по лицензии фирмы «Shell».

Оснащение установок Клауса узлами доочистки в ближайшее время, видимо, станет нормативным требованием. Ранее [6] такие узлы имелись лишь на установках двух газоперерабатывающих заводов: Оренбургского и Астраханского.

Нами проанализированы литературные данные о процессах и новых методах очистки отходящих газов установки Клауса. Из более 70 описанных технологий на практике используют не более 20. По принципу осуществления эти процессы условно можно разделить на три группы:

- дальнейшее проведение реакции Клауса в присутствии твердых катализаторов при температуре 125–150°C с отложением серы в порах катализатора (процессы Сульфрин, MCRC, CBA);

- окисление всех серосодержащих соединений до диоксида серы, который используют в качестве полупродукта для получения полезных химических веществ, например сульфита натрия в процессе Уэллмана — Лорда и тиосульфата аммония в процессе АТС;

- каталитическое восстановление всех серосодержащих соединений до сероводорода с последующим его извлечением и окислением в серу в жидкой фазе или на твердом катализаторе (модификации процесса Бивон, СКОТ, Модоп, Суперклаус).

По эффективности процессы очистки отходящих газов располагаются в приведенной выше последовательности: суммарная максимальная степень извлечения серы при их использовании может достигать соответственно 99,6; 99,95 и 99,99%. После очистки отходящие газы подвергаются перед сбросом в дымовую трубу термическому дожигу с целью окисления всех непревращенных в предыдущих стадиях соединений серы в диоксид серы.

Как показывают расчетные исследования, в условиях максимальной эффективности очистки содержание диоксида серы в дымовых газах печи дожига после узла Сульфрин составляет порядка 1500 млн⁻¹. Выделенные нами во вторую группу процессы очистки отходящих газов обеспечивают содержание диоксида серы в дымовых газах печи дожига около 250 млн⁻¹. Третья группа процессов может обеспечивать содержание сероводорода в дымовых газах на уровне 1–10 млн⁻¹, т. е. значительно более низкое, чем две первые группы процессов.

Таким образом, внедрение процесса очистки отходящих газов на установках Клауса способствует созданию на нефте- и газоперерабатывающих заводах благоприятной ситуации для выработки инертных газов из дымовых газов печей дожига. Замена термиче-

ских печей на каталитические и проведение процесса при повышенной (575–600°C) температуре будут являться гарантией того, что в дымовых газах, направляемых для получения инертных газов, будут присутствовать только примеси диоксида серы и отсутствовать оксид углерода, оксиды азота и сажевые частицы. Содержание кислорода в дымовых газах после термических печей не превышает 3% об., после каталитических печей оно снижается до 0,5–1% об., что соответствует допустимому для инертных газов, используемых на отечественных НПЗ.

Для окончательного доведения качества дымовых газов до требований, предъявляемых к инертным газам, необходимо выпол-

нение еще нескольких операций, относящихся непосредственно к блоку получения инертного газа. Эти операции связаны с охлаждением, очисткой от сернистого газа и осушкой получаемого таким образом сырого инертного газа. Таким образом, установку Клауса, узел очистки отходящих газов и печь дожига можно рассматривать как технологическую линию получения «полупродукта» для блока производства инертных газов.

Нами проработано несколько вариантов технологических схем блока получения инертного газа на основе дымовых газов установки Клауса. Рассмотрены все три группы установок доочистки. Особенность технологических

схем этих установок состоит в использовании принципа функционального и аппаратурного совмещения процессов очистки отходящих газов с предлагаемыми операциями доочистки дымовых газов печей дожига для получения инертных газов, отвечающих существующим требованиям.

Предлагаемые варианты включают возможность получения как азота, так и смеси диоксида углерода с азотом. Энерготехнологическое комбинирование процессов позволяет свести к минимуму эксплуатационные затраты, в первую очередь энергетические, что является одной из актуальных проблем для перерабатывающих отраслей промышленности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рудин М. Г., Сомов В. Е., Фокин А. С. Карманный справочник нефтепереработчика. — М.: ОАО «ЦНИИТЭнефтехим», 2004. — С. 238.
2. Брейман И., Гражданов Д. Е. Техника безопасности при проектировании и освоении нефтехимических предприятий. — М.: Химия, 1972. — С. 215.
3. Рудин М. Г., Арсеньев Г. А., Васильев А. В. Общезаводское хозяйство нефтеперерабатывающих заводов. — Л.: Химия, 1978. — С. 257.
4. Розловский А. И. Основы техники взрывобезопасности при работе с горючими газами и парами. — М.: Химия, 1980. — С. 283.
5. Исмагилов Ф. Р., Вольцов А. А., Аминов О. Н. и др. Экология и новые технологии очистки сероводородсодержащих газов. — Уфа: Экология, 2000. — 214 с.
6. Грунвальд В. Р. Технология газовой серы. — М.: Химия, 1992. — С. 189.

Вниманию специалистов!

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.

Б. З. Соляр, Л. Ш. Глазов, И. М. Либерзон, Е. А. Климцева,
А. Э. Аладышева, В. Н. Попов, Н. Г. Годжаев

ОАО «ВНИИ НП», ООО «Автотехпроект»

Реконструкция реактора каталитического крекинга установки Г-43-107М/1

Описана реконструкция реактора каталитического крекинга с внедрением комплекса новых элементов технологии и узлов оборудования, направленных на снижение доли неселективных вторичных реакций, протекающих в сепарационной и отпарной секциях реактора, что позволило повысить производительность и эффективность работы установки.

Комбинированная установка Г-43-107М/1 эксплуатируется на Уфимском НПЗ с 1995 г. В период ее сооружения была осуществлена реконструкция реактора каталитического крекинга (КК) по технологии одной из зарубежных компаний [1].

В 1997–2004 гг. проведены работы по совершенствованию технологии и оборудования реакторного блока КК, включавшие установку высокоэффективных сырьевых и шламовых форсунок прямооточного реактора, модернизацию отпарной секции реактора с монтажом каскадных тарелок и усовершенствованных парораспределительных устройств, установку трубчатого воздухораспределителя и высокоэффективных циклонов регенератора [2, 3].

С 2004 г. установка переведена на эксплуатацию с четырехлетними межремонтными циклами, первый из которых был успешно завершен в 2008 г. Ревизия оборудования реакторного блока КК после столь длительного пробега показала, что оно находится в хорошем состоянии и не требует сколько-нибудь значительных ремонтно-восстановительных работ.

На комбинированной установке перерабатывается вакуум-

ный газойль смеси западносибирской и башкирской нефтей (содержание последней достигает 45% мас.) с температурой конца кипения 560–570°C. В него вовлекается до 15% мас. тяжелого газойля висбрекинга. После гидроочистки при сравнительно мягких условиях плотность сырья составляет 908–912 кг/м³, коксуемость (по Конрадсону) — 0,3–0,5% мас.

Характеристический фактор гидроочищенного сырья не превышает 11,7, что позволяет отнести его к категории высокоароматизированных и труднокрекируемых. При переработке такого сырья до реконструкции реактора температура регенерации приближалась к предельно допустимой — 730°C.

В связи с поставленной задачей увеличения производительности установки на 30% потребовалось выполнить реконструкцию реактора с целью снижения селективности образования кокса и сухого газа в процессе КК.

Эксплуатировавшийся до реконструкции реактора баллистический сепаратор на конце прямооточного реактора характеризовался выбросом парокатализаторного потока в сепарационную зону реактора, где происходило разделение ката-

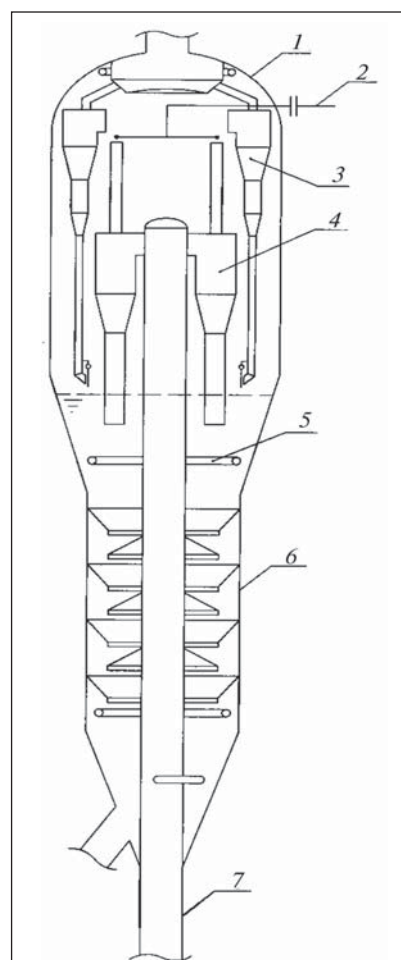


Схема реактора установки каталитического крекинга Г-43-107М/1 после реконструкции:

1 — сепарационная камера; 2 — система охлаждения продуктов крекинга; 3 — одноступенчатый циклон; 4 — циклон грубого разделения; 5 — парораспределитель предварительной отпарки; 6 — отпарная секция; 7 — прямооточный реактор

лизатора и продуктов крекинга при продолжительном времени их контактирования и с низкой эффективностью. Вследствие этого в сепарационной зоне при повышенной температуре протекали неселективные вторичные реакции, приводившие к повышенному образованию кокса и сухого газа. Кроме того, потоком катализатора в отпарную секцию увлекалась значительная доля продуктов крекинга, которые подвергались в ней превращению при контактировании с отработавшим катализатором, что способствовало дополнительному образованию кокса и сухого газа.

Для исключения отмеченных недостатков при капитальном ремонте установки в 2008 г. на выходе из прямоточного реактора установлены два циклона грубого разделения взамен баллистического сепаратора (см. **рисунок**). Непосредственно под пылевозвратными стояками циклонов смонтирован кольцевой парораспределитель для предварительной отпарки катализатора.

По эффективности сепарации циклоны грубого разделения существенно превосходят баллистический сепаратор (96–98% против 80–85%). Благодаря этому контактирование продуктов крекинга с отработавшим катализатором в сепарационной зоне сводится к минимуму.

Дегазация потока в пылевозвратном стояке циклонов приводит к существенному снижению количества углеводородных паров, увлекаемых в отпарную секцию с отработавшим катализатором. Благодаря предварительной отпарке катализатора быстро и эффективно удаляется значительная доля паров, поступающих в отпарную секцию, что предупреждает их неселективный крекинг на поверхности отработавшего катализатора с блокированными коксом активными центрами.

В результате селективность образования кокса и сухого газа заметно снижается, что способствует снижению температуры регенерации и расхода воздуха, подаваемого в регенератор.

Для усиления эффекта от применения циклонов грубого разделения на выходе потока из их газывыводных труб предусмотрена подача рециркулирующего легкого каталитического газойля в количестве, позволяющем снизить температуру в сепарационной зоне реактора на 15–30° и благодаря этому практически исключить протекание в ней реакций термического крекинга.

Существующие одноступенчатые циклоны реактора, в которых осуществляется тонкая очистка продуктов крекинга от катализатора, снабжены новыми удлиненными пылевозвратными

стояками и затворными клапанами.

С внедрением комплекса новых элементов технологии и узлов оборудования существенно сократилась доля неселективных вторичных реакций, протекающих в сепарационной и отпарной секциях реактора.

В результате реконструкции реактора температура регенерации снизилась на 15–20° при прочих равных условиях, что позволило увеличить производительность секции КК на 10%, создать предпосылки для ее дальнейшего наращивания (в настоящее время повышение производительности ограничивается незавершенностью реконструкции других секций установки) и повысить температуру крекинга на 5–10°.

Выход бензиновой фракции увеличился на 1,6% мас. при одновременном повышении ее октанового числа на 0,3 пункта по ММ (до 82,5) и на 0,6 пункта по ИМ (до 95). Выход сухого газа сохранился на прежнем уровне, несмотря на увеличение температуры крекинга.

Подача рециркулирующего легкого газойля для охлаждения продуктов крекинга в сепарационной зоне реактора обеспечила возможность более гибкого регулирования температуры как в прямоточном реакторе, так и внизу основной ректификационной колонны.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Егоров И. В., Ганцев В. А., Соляр Б. З. и др. — ХТТМ. — 1996. — № 6. — С. 20–22.
2. Соляр Б. З., Глазов Л. Ш., Либерзон И. М. и др. — Там же. — 2001. — № 2. — С. 21–23.
3. Соляр Б. З., Глазов Л. Ш., Либерзон И. М. — Там же. — 2005. — № 3. — С. 2–4.

Ж. Ю. Гусакова, А. Л. Самошкин, Л. А. Поняев, А. Н. Полетаев
ОАО «Ангарская нефтехимическая компания»

Гидравлическое масло на основе глубокоочищенных легких фракций вторичных процессов

Предложен состав гидравлического масла на основе глубокоочищенной фракции вторичных процессов, разработанный с учетом условий эксплуатации. Оценена стабильность характеристик нового масла при промышленных испытаниях.

Нефтеперерабатывающие предприятия, приобретая механическое агрегатное оборудование отечественного или зарубежного производства, сталкиваются с проблемой обеспечения этого оборудования смазочными материалами, необходимыми для его обкатки и эксплуатации. Нередко масла, рекомендуемые производителем оборудования для ухода за его системами, требующими смазки или заполнения смазочным материалом, относятся либо к дефицитным, либо к дорогостоящим продуктам, обладающим помимо необходимых характеристик рядом свойств, не обязательных для конкретных условий эксплуатации.

Примером может служить опыт эксплуатации в ОАО «АНХК» дозирочных гидравлических насосов марок НДГ 1,0 Э 160/16ДВ, НДГ 1,0 Э 1600/16ДВ и НДГ 1,0 Э 1000/25ДВ. Эти насосы в соответствии с климатическими условиями и правилами эксплуатации установлены в отапливаемых помещениях. Их гидравлический привод не может действовать без жидкой рабочей среды, являющейся необходимым конструкционным элементом. В них исходя из достигнутых в ходе эксплуатации максимально возможных рабочих характеристик приводного узла гидронасоса, заполненного

маслом, температуры рабочей среды до 100°C и давления до 1,5 МПа рекомендовано применять гидравлическое масло МГЕ-4А (ОСТ 38 01281–82). Данное масло представляет собой глубокоочищенную легкую фракцию смеси парафинистых нефтей, полученную при гидрокрекинге, загущенную вязкостной присадкой, содержащую ингибиторы окисления и коррозии. Оно обладает исключительно хорошими низкотемпературными свойствами (температура застывания — не выше –70°C), которые при эксплуатации гидронасосов в отапливаемых помещениях совершенно не требуются.

После окончания гарантийного срока эксплуатации гидронасосов дальнейшая эксплуатация одного из агрегатов была продолжена для приобретения опыта использования гидравлического масла, состав которого разработан в ОАО «АНХК» на основе кубового остатка процессов гидрирования и фракционирования смеси газойлей каталитического крекинга и замедленного коксования.

Большую часть массовых сортов гидравлических масел вырабатывают на основе хорошо очищенных базовых масел, получаемых с использованием современных процессов экстракционной и гидрокаталитической очистки нефтяных фракций.

Достаточно жесткие требования предъявляют к нейтральности этих масел по отношению к длительно контактирующим с ними материалам. Рабочие температуры масла в современных гидротрансформаторах достаточно высоки, поэтому в нем для предотвращения быстрого разрушения резиновых уплотнений недопустимо высокое содержание ароматических углеводородов, проявляющих наибольшую агрессивность к резинам. К некоторым маслам предъявляют дополнительные, специфические требования. Так, масла, загущенные полимерными присадками, должны обладать достаточно высокой стойкостью к механической и термической деструкции.

Значительное улучшение физико-химических и эксплуатационных свойств гидравлических масел достигается введением антиокислительных, антикоррозионных, противоизносных, противопенных и других присадок.

В ОАО «АНХК» с соблюдением всех вышеупомянутых принципов и учетом конкретных условий эксплуатации разработано и испытано в промышленных условиях гидравлическое масло на основе глубоко гидрированной фракции вторичных газойлей. Ниже приведены физико-химические характеристики этой фракции:

Показатели	Устанавливаемые значения	Опытный-промышленный образец гидравлического масла МГ-5-Б			
		до испытания	после испытания длительностью, сут.		
			7	30	90
Вязкость при 50°С, мм ² /с	Не менее 3,6	5,9	6,0	5,8	5,4
Индекс вязкости	Не ниже 120	188	184	186	169
Температура, °С					
вспышки (в открытом тигле)	Не ниже 94	156	155	154	160
застывания	Не выше 0	-8	-6	-6	-4
Кислотное число, мг КОН/г	0,4 -0,7	0,6	0,6	0,6	0,5
Содержание					
воды	Отс.		Отсутствует		
механических примесей	"		"		
Стабильность против окисления					
содержание осадка, % мас.	Не более 0,01	0,003	0,004	0,005	0,006
изменение кислотного числа, мг КОН/г	Не более 0,15	0,10	0,10	0,10	0,12

Плотность при 20°С, кг/м ³	834
Вязкость, мм ² /с	
при 40°С.....	5,2
при 50°С.....	4,1
Температура, °С	
вспышки (в открытом тигле).....	153
застывания.....	0
Анилиновая точка, °С.....	94
Цвет, ед. ЦНТ.....	0,5
Содержание ароматических углеводородов, % мас.	1,8
серы, % мас.	< 0,0015
азота, млн ⁻¹	150
Фракционный состав, °С	
н.к.	246
5%.....	268
50%.....	317
95%.....	387
к.к.	430

Разработанное масло классифицировано по ГОСТ 17479.3—85 как масло МГ-5-Б. В результате глубокого гидрирования на алюмоникельвольфрамовом катализаторе при высоких тем-

пературе и давлении его базовый компонент характеризуется отсутствием соединений серы, высоким содержанием парафино-нафтеновых углеводородов, необходимой температурой вспышки и рекомендуемой вязкостью. Температура застывания составляет 0°С.

Для улучшения вязкостно-температурных и низкотемпературных характеристик в состав масла были введены вязкостно-депрессорная присадка низкой степени деструкции, а также антиокислительная, антикоррозионная и противопенная присадки. Разработанное масло полностью отвечает требованиям, характерным для марки МГЕ-4А, за исключением требований к низкотемпературным свойствам (см. таблицу).

Промышленные испытания в течение 90 сут. опытного образца гидравлического масла МГ-5-Б в дозировочном насосе марки НДГ 1,0 Э 1600/16ДВ (перекачиваемая среда — мета-

нол) прошли с положительными результатами: насос в течение всего периода работал в штатном режиме, перегрева рабочих узлов не наблюдалось.

В процессе испытаний для определения тенденций изменения качества опытного образца отбирали его пробы. Анализируя полученные характеристики (см. таблицу), можно отметить высокую стабильность к окислению — массовая доля осадка не превысила нормируемого значения (не более 0,01 %) и после 90 сут. эксплуатации составила 0,006%. Степень деструкции вязкостно-депрессорной присадки можно обозначить как незначительную, так как снижение кинематической вязкости, индекса вязкости и температуры застывания не превысило 10%.

Таким образом, гидравлическое масло марки МГ-5-Б может быть рекомендовано к круглогодичной эксплуатации при температуре окружающей среды от 10 до 100°С.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и применение: Справочник / Под ред. В. М. Школьников. — М.: Техинформ, 1999. — 596 с.
2. Джорджи А. Н., Левина Е. С. Моторные и реактивные масла и жидкости. — М.: Химия, 1963. — 704 с.

А. Х. Шарипов, И. Р. Нигматуллин, В. Р. Нигматуллин

Институт нефтехимии и катализа РАН,
Институт нефтехимпереработки АН Республики Башкортостан

Очистка масляных фракций от сульфидов

Предложен эффективный способ очистки углеводородных масляных фракций от сульфидов окислением последних пероксидом водорода в сульфоксиды, которые удаляются из дистиллятов экстракцией растворителями.

Масляные фракции в основном очищают путем смешения их с избирательным растворителем с последующим разделением полученной смеси на рафинат и экстракт. Способ позволяет освободиться от нежелательных компонентов и получить рафинат желаемого качества [1]. Однако он эффективен только при очистке масляных фракций, полученных из бессернистых и малосернистых нефтей. При очистке этим способом фракций, полученных из сернистых и высокосернистых нефтей, значительное количество соединений серы остается в рафинате. Поэтому проблема разработки эффективного способа очистки масляных дистиллятов от соединений серы по-прежнему актуальна.

В промышленной и исследовательской практике гидрогенизационные методы очистки масел конкурируют с процессами очистки дистиллятов растворителями [2]. При этом соединения серы подвергаются гидрогенолизу и содержание серы снижается на 30–50%. При более жестком режиме происходят нежелательное гидрирование полициклических ароматических соединений, расщепление углеводородов и удаление из масел естественных ингибиторов окисления. Кроме того, эти процессы дорогостоящие с большими потерями сырья.

По данным работы [3], соединения серы в масляных фракциях

представлены меркаптанами (тиолами), сульфидами, тиофенами и смолами, причем содержание первых весьма незначительно. Смолы представляют собой высокомолекулярные серосодержащие и гетероатомные соединения сложной структуры, которые хорошо удаляются избирательными растворителями. Оставшиеся после очистки в масляных фракциях тиофены и сульфиды по-разному влияют на эксплуатационные свойства масел. Поскольку повышенное содержание сульфидов приводит к ухудшению термической стабильности масел, усилению коррозионной агрессивности и увеличению количества отложений на поверхности деталей в системе двигателя [4], можно предположить, что качество масел, содержащих лишь тиофены, будет выше.

Выделение сульфидов из рафината представляет собой сложную задачу, что обусловлено близкой

полярностью их и углеводородов, в смеси которых они находятся. Превращение сульфидов в сульфоксиды резко меняет полярность и растворимость последних в полярных растворителях [5], что облегчает их выделение обычной экстракцией из масел, содержащих углеводороды и тиофены. Таким образом, очистка масляных фракций от сульфидов включает две стадии: окисление сульфидов, содержащихся в исходном сырье, в сульфоксиды и извлечение из оксидата образовавшихся сульфоксидов экстракцией растворителями.

Рассмотрим результаты этих стадий очистки масляных фракций, полученных из западно-сибирской нефти, содержащей 1,5% общей серы. В табл. 1 приведены физико-химические характеристики этих фракций. Состав сульфидов определяли на хроматомасс-спектрометре «Finigan 4021» [6]. Он представлен

Таблица 1

Показатели	Масляный дистиллят		Деасфальтизат
	маловязкий	средневязкий	
Пределы выкипания, °С	300–400	350–420	–
Плотность при 20°С, кг/м ³	888	914,4	884
Вязкость при 50°С, мм ² /с	6,35	30,5	22,24*
Показатель преломления n_D^{20}	1,4841	1,5003	1,4990
Содержание серы, % мас.			
общей	1,36	1,75	1,92
сульфидной	0,77	0,87	1,04

*При 100°С.

в основном тиаби- и тиатрицикланами.

Окисление сульфидов масляных фракций пероксидами

К числу наиболее распространенных окислителей сероорганических соединений относятся пероксид водорода и органические гидропероксиды. Окисление проводят в присутствии катализаторов, в качестве которых используют кислоты и соединения металлов. Природа катализатора и окислителя, а также условия окисления в значительной степени влияют на направление и селективность этой реакции. Важным достоинством пероксида водорода является отсутствие жидких, кроме воды, продуктов разложения. Кроме того, он благодаря совершенствованию и развитию его производства является перспективным промышленным окислительным агентом [7].

В основе окисления серосодержащих соединений нефти пероксидом водорода лежит гетерогенная реакция между двумя несмешивающимися жидкостями — углеводородной фракцией и пероксидом водорода. При окислении в гетерофазной системе скорость и полнота окисления зависят от интенсивности перемешивания. В зависимости от гидродинамического режима реакция протекает на границе фаз или в объеме одной из фаз. Скорость процесса определяется или истинной скоростью химической реакции, или скоростью диффузии.

Влияние гидродинамики на процесс окисления сероорганических соединений нефти пероксидом водорода изучено при варьировании различных кинетических факторов. При слабом перемешивании наблюдается диффузионный характер процесса. При интенсификации перемешивания выше определенного предела процесс переходит

в кинетическую область, причем каждой концентрации пероксида водорода и температуре соответствует максимальная скорость перемешивания, способствующая выходу процесса из области диффузионных торможений.

Закономерности окисления сероорганических соединений пероксидом водорода в основном изучены в кинетической области. Исследовано влияние на процесс окисления соединений серы таких кинетических факторов, как концентрация окислителя и температура [8]. Исходная концентрация пероксида водорода также существенно влияет на процесс окисления. Изменение ее с 5 до 30% мас. вызывает повышение выхода сульфоксидов в 2 раза за то же время. При изменении температуры с 50 до 100°C скорость окисления возрастает в 8 раз.

Эффективность селективного окисления сероорганических соединений пероксидом водорода в большой степени зависит от конструкции реактора. Последняя должна обеспечивать минимальное время пребывания сырья в зоне реакции при эффективном тепло- и массообмене.

Окисление сульфидов до сульфоксидов в аппаратах с механическими мешалками требует значительного времени пребывания реагентов в зоне повышенных температур, что приводит к образованию побочных продуктов реакции. В работе [9] показано, что пенно-эмульсионный режим окисления способствует резкому увеличению скорости окисления и уменьшению образования побочных продуктов. Кроме того, при использовании пенно-эмульсионного реактора упрощается оформление непрерывного процесса.

В работе [10] предложен для окисления сероорганических соединений пленочный роторный аппарат, обеспечивающий существенное повышение эффек-

тивности процесса. Благодаря принудительно создаваемой в аппарате пленке исключается образование в процессе окисления большого количества побочных продуктов при относительно высоких (110–120°C) температурах.

Скорость окисления серосодержащих соединений может быть увеличена воздействием ультразвука. Компания «Sulpho» разработала процесс окисления этих соединений в эмульсии «вода — горючее» пероксидом водорода [11]. Процесс протекает в ультразвуковом реакторе в присутствии катализатора при 70–80°C и атмосферном давлении. За 1 мин возможно снижение содержания серы с 550 до 10 млн⁻¹. По оценкам компании, данный процесс дешевле гидроочистки. Первый завод, работающий по этой технологии, построен в Италии.

Наиболее распространенным способом ускорения реакции окисления серосодержащих соединений остается добавление кислот, играющих роль не только катализатора, но и связующего агента для окисленных соединений серы. Кислоты способствуют поляризации O—O-связи пероксида водорода и ускоряют реакцию как по гетеро-, так и по гомолитическому направлению вследствие понижения энергии активации переходного состояния [12]. По каталитической активности они располагаются в ряд: толуолсульфиновая > уксусная > азотная > соляная > серная > метафосфорная.

Применение смеси кислот способствует более глубокому окислению сульфидов в сульфоксиды. Окисление сульфидов масляных фракций в присутствии смеси толуолсульфиновой, муравьиной или уксусной кислоты с серной кислотой обеспечивает при относительно низкой температуре более высокий (на 4–6%)

выход сульфоксидов, чем при окислении в присутствии каждой из кислот в отдельности [13]. По-видимому, в присутствии смеси вышеуказанных кислот с серной кислотой образуются соответствующие пероксосульфидовая, пермуравьиная и перуксусная кислоты, которые и ускоряют окисление сульфидов.

Предполагаемую схему окисления подтверждают результаты окисления сульфидов в дистилляте раствором перуксусной кислоты [14]. Применение последней вместо пероксида водорода способствует значительному увеличению скорости окисления.

Таким образом, некоторые кислоты и их смеси являются эффективными катализаторами окисления сульфидов масляных фракций в сульфоксиды.

Существенными недостатками способов окисления сульфидов масляных фракций в присутствии кислот являются коррозия оборудования, борьба с которой требует дополнительных затрат, и образование трудноутилизуемых кислых стоков. С целью исключения из технологии применения кислот выполнен ряд работ. В [15] изучена сравнительная активность металлов постоянной и переменной валентности при окислении. Установлено, что соединения металлов постоянной валентности практически не проявляют каталитической активности, а соединения ряда металлов переменной валентности ускоряют процесс. По каталитической активности эти металлы можно расположить в ряд: молибден > ванадий > вольфрам > стронций > титан > хром. Наибольший интерес представляют первые три металла.

По каталитической активности соединения молибдена, ванадия и вольфрама не уступают кислотным катализаторам. Их существенной особенностью является склонность к образованию комплексов разной степени

устойчивости со многими веществами, в том числе с сероорганическими соединениями и пероксидом водорода. Предполагается, что при окислении соединений серы переход кислорода к атому серы происходит в комплексе поляризованного пероксида и сероорганического соединения. По-видимому, переходу кислорода предшествует взаимодействие в комплексе соединений этих металлов с пероксидом водорода, которое приводит к образованию пероксоединений металлов.

В пользу такого предположения свидетельствует уменьшение продолжительности окисления после предварительного выдерживания раствора пероксида водорода с молибденовыми катализаторами. Тогда влияние последовательности внесения реагентов можно объяснить первоначальным взаимодействием пероксида водорода с молибденовым катализатором и последующим окислением сероорганических соединений пероксомолибденовой кислотой. Последняя обнаружена в продуктах окисления.

С учетом этого фактора были синтезированы пероксокомплексы ряда соединений молибдена и изучена их каталитическая активность в реакциях окисления сульфидов масляных фракций. По каталитической активности пероксокомплексы, полученные на основе различных соединений молибдена, мало отличаются друг от друга. По сравнению с результатами окисления в присутствии соединений молибдена при окислении с использованием пероксокомплексов молибдена конверсия сульфидов масляных фракций в сульфоксиды возрастает на 6–11%, уменьшаются продолжительность окисления и расход катализатора. Установлено, что присутствие в молекуле пероксокомплекса некоторых лигандов усиливает окислительную способность [16].

Ведется поиск окислителей, альтернативных пероксиду водорода. Энергетический уровень нижней вакантной орбитали гидропероксидов ниже, чем у пероксида водорода, что обуславливает легкость взаимодействия гидропероксидов с соединениями серы [17]. Исследованы гидропероксиды *трет*-амила, *трет*-бутила и кумила. Эти пероксиды хорошо растворимы во фракциях нефти, поэтому реакция протекает в гомогенной среде и гидродинамические факторы в условиях окисления практически не оказывают воздействия на процесс.

Скорость и глубина окисления зависят только от природы реагентов и кинетических факторов процесса: температуры, природы и количества катализатора, концентрации реагирующих веществ. По окислительной активности гидроксид кумила значительно превосходит гидропероксиды *трет*-амила и *трет*-бутила. Максимальное количество сульфоксидов образуется при 60°C и составляет 18–19% при окислении гидропероксидами *трет*-амила и *трет*-бутила. При окислении гидропероксидом кумила степень превращения соединений серы в сульфоксиды составляет 27% [18]. Повышение температуры выше 60°C приводит к снижению избирательности процесса, связанному с термическим разложением гидропероксидов. Относительно высокая окислительная активность гидропероксида кумила объясняется более высокими кислотными свойствами.

Отмечено, что задолго до полного израсходования реагентов происходит замедление процесса. Торможение процесса связано с ингибирующим влиянием продуктов окисления [19]. В апротонных средах, где сульфоксиды не могут связываться растворителем, они тормозят окисление вследствие ассоциации с гидропероксидами. Устойчивость подобных ассоциа-

тов в значительной степени зависит от природы гидропероксида. Образование комплексов существенно влияет на реакционную способность гидропероксидов и приводит к прекращению окисления. Скорость окисления не изменяется лишь тогда, когда продукты окисления связывает удачно выбранная среда.

В качестве такой среды обычно используют кислоты, которые, как и в случае окисления пероксидом водорода, способствуют поляризации гидропероксидов. Одновременно кислота связывает продукты окисления в комплексы, ослабляя их ингибирующее действие. При этом глубина и скорость окисления серосодержащих соединений зависят от природы и силы кислот.

Предпочтение отдано карбоновым кислотам, которые хорошо растворяются в нефтяных дистиллятах и не нарушают гидродинамические условия процесса. Детально изучено гидропероксидное окисление в присутствии муравьиной, уксусной, пропиононовой и масляной кислот. Показано, что в присутствии кислот резко возрастает скорость окисления и окислительная активность гидропероксидов *трет*-амила и *трет*-бутила приближается к активности гидропероксида кумила.

По активности каталитического воздействия карбоновые кислоты располагаются в ряд $C_1 > C_2 > C_3 \approx C_4$. Наиболее активны муравьиная и уксусная кислоты. Максимальная конверсия серосодержащих соединений в присутствии муравьиной кислоты составляет 78–80%. С увеличением количества этой кислоты глубина окисления серосодержащих соединений возрастает до определенного предела. Ее оптимальное количество, необходимое для максимального окисления, зависит от природы применяемого гидропероксида, что, в свою очередь, объясняется

строением спиртов, образуемых при окислении серосодержащих компонентов [20].

Последние, накапливаясь в реакционной массе, как и кислоты, оказывают воздействие на ход реакции, связывая образующиеся оксиды соединений серы в комплексы, образуемые за счет водородных связей. Связывание продуктов окисления соединений серы в комплексы ослабляет ингибирующее влияние оксидов и способствует более полному окислению серосодержащих соединений гидропероксидами. Эффективность воздействия спиртов зависит от их строения и в первую очередь от кислотных свойств.

Появились работы, посвященные окислению сульфидов нефти гидропероксидами в присутствии соединений металлов. В работе [18] приведена сравнительная активность металлов переменной валентности при гидропероксидном окислении сульфидов масляных фракций. Окисление проводили гидропероксидами кумила, *трет*-амила и *трет*-бутила при 70°C. Продолжительность окисления 30 мин. Концентрацию катализатора изменяли от 0,001 до 0,1% мас. на сырьё. В качестве катализаторов использовали соединения молибдена, ванадия, титана и хрома, растворимые в реакционной массе. Следует отметить, что неорганические производные этих металлов, нерастворимые в реакционной массе, не оказывали заметного каталитического воздействия на ход гидропероксидного окисления сульфидов.

Как и в случае окисления пероксидом водорода, наибольшую каталитическую активность показали соединения молибдена и ванадия. Максимальная глубина окисления получена в присутствии нафтената молибдена при 60°C. Установлено резкое различие оптимальных концентраций нафтената молибдена

при изменении природы применяемого гидропероксида. Так, для гидропероксида кумила оптимальная концентрация нафтената молибдена в 2 раза выше, чем для гидропероксидов *трет*-амила и *трет*-бутила.

Это явление объясняется влиянием спиртов, образуемых при восстановлении гидропероксидов, на ход окисления соединений серы. В отличие от гидропероксидного окисления серосодержащих соединений в присутствии кислот, когда спирты повышают скорость окисления, при окислении в присутствии соединений металлов наблюдается обратное: спирты ингибируют процесс окисления. Ингибирующая способность спиртов уменьшается в ряду диметилфенилкарбинол > *трет*-бутанол > *трет*-пентанол, что коррелирует с оптимальными концентрациями катализатора при изменении структуры применяемого пероксида.

По данным работы [21], ингибирующее действие спиртов обусловлено их склонностью к образованию с катализатором устойчивых комплексов. Спирт входит в координационную сферу катализатора, препятствуя образованию в системе комплексов катализатора с гидропероксидами. Эффективность ингибирующего влияния спирта определяется его строением и поляристостью.

Удаление сульфоксидов из окисленных масляных фракций

В качестве экстрагентов для удаления сульфоксидов из оксидата исследовали ацетон, фенол, фурфурол и N-метилпирролидон [22,23]. Подробно изучена экстракция N-метилпирролидоном. Благодаря хорошей растворяющей способности и высокой избирательности его считают наиболее перспективным селективным растворителем при очистке остаточных и дистиллятных масляных фракций [24]. Результаты очистки

Таблица 2

Сырье	Содержание серы, % мас.								
	в сырье			в рафинате			в экстракте		
	общей	сульфидной	сульф-оксидной	общей	сульфидной	сульф-оксидной	общей	сульфидной	сульф-оксидной
<i>Очистка без предварительного окисления</i>									
Дистиллят									
маловязкий	1,36	0,77	—	0,40	0,20	—	1,91	1,08	—
средневязкий	1,75	0,87	—	0,55	0,34	—	2,42	1,12	—
Деасфальтизат	1,92	1,04	—	1,17	0,62	—	2,29	1,24	—
<i>Очистка с предварительным окислением</i>									
Дистиллят									
маловязкий	1,36	—	0,27	0,12	—	—	2,01	—	0,32
средневязкий	1,75	—	0,57	0,18	—	—	2,36	—	0,74
Деасфальтизат	1,92	—	0,54	0,60	—	—	2,51	—	0,60

Примечание. При очистке сырья без предварительного окисления выход рафината и экстракта составил соответственно 36,8 и 63,2% мас., при очистке с предварительным окислением — 34,5 и 65,5% мас.

N-метилпирролидоном приведены в табл. 2.

Во всех окисленных дистиллятах и продуктах разделения сульфидная сера отсутствует. В окисленном сырье и экстракте содержатся сульфоксиды. В результате удаления сульфидов в рафинате значительно снижается содержание общей серы [25]. Маловязкий дистиллят используется в основном для получения трансформаторного масла Т-1500V по ТУ 38.401-58-107-97. Содержание общей серы в этом масле не должно превышать 0,3% мас. Рафинат, полученный традиционным методом, без предварительного окисления сырья, содержит 0,4% мас. общей серы, т. е. не соответствует предъявляемым требованиям. При очистке окисленного сырья содержание общей серы в рафинате снижается в 3,8 раза. По всем показателям этот рафинат соответствует требованиям для трансформаторного масла Т-1500V с большим запасом по содержанию общей серы.

Аналогичные результаты получены при селективной очистке N-метилпирролидоном средневязкого дистиллята, используемого при получении турбинного масла ТП-22Б по ТУ 38.401-58-48-92. Содержание общей серы в этом масле не должно превышать 0,4% мас. Как видно из табл. 2, рафинат, полученный традиционным методом, не соответствует требованиям по содержанию общей серы (0,55% мас.). При очистке окисленного дистиллята содержание общей серы составляет 0,18% мас., т. е. снижается в 3 раза, и рафинат по всем показателям соответствует предъявляемым требованиям.

В табл. 2 приведено также содержание сульфидной серы в продуктах очистки средневязкого дистиллята. В окисленном сырье, а также в продуктах его разделения сульфидная сера отсутствует. В окисленном дистилляте и экстракте имеются продукты окисления сульфидов — сульфоксиды.

Деасфальтизат, полученный деасфальтизацией пропаном

остаточного продукта (гудрона), используют для получения компрессорного масла КС-19 по ГОСТ 9243-75. По этому ГОСТу содержание общей серы в масле не должно превышать 1% мас. Рафинат, полученный традиционным методом, без предварительного окисления сырья, не отвечает этому требованию. После очистки предварительно окисленного сырья содержание общей серы в рафинате снижается до 0,6% мас. и рафинат по всем показателям удовлетворяет требованиям стандарта.

В [26] для удаления сульфоксидов из окисленных нефтяных фракций в качестве экстрагента исследовали ацетон. Экстракцию проводили в температурном интервале 20–40°C при массовой кратности к сырью 1:3. Ацетон проявил высокую избирательность, кроме того, его можно отгонять от продуктов разделения при атмосферном давлении. Все это позволяет считать данную технологию весьма перспективной.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Черножуков Н. И. Технология переработки нефти и газа. — М.: Химия, 1978, ч. 3. — 424 с.
- Орочко Д. И., Сулимов А. Д., Осипов А. И. Гидрогенизационные процессы в нефтепереработке. — М.: Химия, 1971. — 350 с.
- Большаков Г. Ф. Сероорганические соединения нефти. — Новосибирск: Наука, 1986. — 243 с.
- Чертков Я. Б. Неуглеводородные соединения в нефтепродуктах. — М.: Химия, 1964. — 134 с.
- Лукьяница В. Г., Гальперн Г. Д. — Известия АН СССР. Отделение химических наук. — 1956. — № 1. — С. 130.

6. *Masagutov R. M., Kruglov E. A., Popov J. N. et al.* — In: Tenth International Symposium on the Organic Chemistry of Sulphur, 5–10 September, 1982, England, Bangor. Abstracts of Oral and Poster Contributions. Ed. by University College of North Wales, England, 1982. — P. 129–131.
7. *Серьшев Г. А.* Химия и технология перекиси водорода. — Л.: Химия, 1984. — 138 с.
8. *Хитрик А. А., Бурмистрова Т. П., Гальперн Г. Д.* — Нефтехимия. — 1976. — Т. 16. — № 12. — С. 289.
9. А. с. 469326 (СССР).
10. *Тутубалина В. П., Короткова Е. Г.* — Химическая промышленность. — 1982. — № 1. — С. 60.
11. Пат. 6500219 (USA).
12. *Денисов Е. Т.* — Итоги науки и техники. Сер. кинетика и катализ. — М.: ВИНТИ, 1981. — Т. 9. — 118 с.
13. *Шарилов А. Х., Нигматуллин В. Р.* — ХТТМ. — 2005. — № 5. — С. 35.
14. Пат. 6 596914 В2 (USA).
15. *Саматов Р. Р., Шарилов А. Х.* — Нефтепереработка и нефтехимия. — 2001. — № 4. — С. 37.
16. *Саматов Р. Р., Джемилев У. М., Шарилов А. Х.* — Нефтехимия. — 2006. — Т. 46. — № 4. — С. 48.
17. *Рахимов А. Х.* Химия и технология незамещенных органических перекисей. — М.: Химия, 1979. — 389 с.
18. *Шарилов А. Х., Нигматуллин В. Р.* — ХТТМ. — 2006. — № 1. — С. 40.
19. *Modena G. P., Todesco P. P.* — J. Chem. Soc. — 1992. — № 12. — P. 4920.
20. *Vateman L., Hargrave K. R.* — Proc. Roy. Soc. — 1954. — № 224. — P. 389.
21. *Скибида И. П.* — Успехи химии. — 1975. — Т. 44. — № 10. — С. 1744.
22. Пат. 2221780 (РФ).
23. Пат. 2243981 (РФ).
24. *Гййле А. А., Залищевский Г. Д.* N-метилпирролидон. Получение, свойства и применение в качестве селективного растворителя. — М.: Химия, 2005. — 704 с.
25. *Нигматуллин В. Р., Нигматуллин И. Р., Шарилов А. Х.* — Нефтехимия. — 2007. — Т. 47. — № 2. — С. 143.
26. *Шарилов А. Х., Нигматуллин В. Р., Нигматуллин И. Р. и др.* Получение концентратов сероорганических соединений из нефтяного сырья. — М., ГОСНИТИ, 2002. — С. 72–76.

Вниманию специалистов!

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.

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.

Ван Линьсюе, Ли Чуньху, Инь Хайянь, Фэн Лицзюань, Юй Инминь, Хоу Инфэй,
College of Chemistry and Chemical Engineering,
Ocean University of China, Key Laboratory of Marine Chemistry Theory
and Technology, Ministry of Education, China

Удаление серы из бензина каталитического крекинга-флюид при помощи адсорбции полукоксом

С ужесточением природоохранных норм в последние годы во всем мире растет интерес к удалению серы из топлив и соответственно повышаются требования к ее содержанию в них. Например, новое Американское агентство по защите окружающей среды установило на 2006 г. допустимые нормы содержания серы в бензине и дизельном топливе на уровне соответственно 30 и 15 млн⁻¹, тем самым повысив предыдущие требования в несколько раз. Ранее установленный в Европе уровень 350 млн⁻¹ с начала 2005 г. был снижен до 50 млн⁻¹ и к 2009 г. будет уменьшен до 10 млн⁻¹.

Использование для обеспечения такого низкого содержания серы в топливе процесса гидрообессеривания с экономической точки зрения невыгодно, так как процесс необходимо вести при высокой температуре и высоком давлении водорода. Кроме того, глубокая очистка бензина каталитического крекинга-флюид (ККФ) от соединений тиофена затрудняется наличием в нем олефинов, которые реагируют с сероводородом, получаемым в реакции дегидрирования, с образованием меркаптанов. К тому же в этом процессе ухудшаются свойства бензина из-за потери октанового числа и снижения вязкости.

Таким образом, важным условием повышения экологичности углеводородных топлив является

развитие новых ультраглубоких процессов обессеривания.

В последнее время большой интерес проявляется к развитию новых технологий селективного обессеривания. Среди них особое место занимает селективная адсорбция серосодержащих соединений. Этот метод привлекателен в связи с низкими энергетическими затратами, возможностью регенерации сорбента и его доступностью. Недавно компания «Conoco Phillips Petroleum Co.» разработала новый процесс S-Zorb для производства малосернистого бензина посредством адсорбции соединений серы на твердом адсорбенте.

Research Triangle Institute (RTI) сообщил о разработке для обессеривания бензина TReND процесса, основанного на адсорбции серы оксидом металла при 400°C в атмосфере водорода.

Тереза Дж. Бандосц и Далианский институт химической физики Китайской академии наук сообщили об адсорбционном обессеривании бензина посредством углеродсодержащих материалов. Какие-либо сообщения о приготовлении адсорбента для обессеривания бензина на основе остаточного полукокса в литературе не были найдены.

Цель данного исследования — изучение возможности использования полукокса как основы катализатора для процесса удаления серы из бензина и подбор оптимальных условий этого процесса.

Полукокк — дешевый побочный продукт газификации угля, который для получения адсорбента оптимальной физической структуры и химических свойств проходит многостадийную обработку разными методами. В результате обработки как структура, так и химический состав поверхности активированного полукокса изменяются. Адсорбционную способность активированного полукокса по отношению к серосодержащим соединениям изучали на стенде для адсорбционных экспериментов.

В настоящей работе подготовка адсорбента на основе полукокса заключалась в предварительном активировании последнего обработкой концентрированной неорганической кислотой или кальцинированием при температуре 700–800°C с паром для увеличения поверхности. После активирования полукокк насыщали раствором, содержащим переходные металлы, высушивали в течение 8 ч и кальцинировали в атмосфере азота. Основные процедуры подготовки адсорбента описаны в других сообщениях.

Обессериванию подвергали бензин ККФ, предоставленный Химическим заводом Джингхуанг (провинция Джиангсу, Китай). По результатам анализа, проведенного с использованием аналитического титратора WK-2D Coul, общее содержание серы в этом бензине составляло 650 нг/мл. В исследованиях использовали

также товарный бензин с общим содержанием серы 400 нг/мл, вырабатываемый на НПЗ Куингдао (China Petroleum & Chemical Co.). Методом газовой хроматографии с пламенно-фотометрическим детектором (ГХ-ПФД) установлены основные соединения серы в данных бензинах: тиофен, 2-метилтиофен, 3-метилтиофен, 2,4-диметилбензтиофен и бензтиофен. В качестве эталона использовались раствор тиофена в циклогексане с содержанием серы 300 нг/мл.

Эксперименты на адсорбционном стенде проводили при температурах 25–200°C и атмосферном давлении без использования водорода. Образец (около 3,2 г) адсорбента загружали в реактор из нержавеющей стали внутренним диаметром 8 мм и высотой 300 мм. Реактор был помещен в многоканальную конвекционную печь с подводом топлива в колонну ВЖЭХ насосом. Жидкий продукт из адсорбера периодически отбирали для анализа.

Методы анализа включали газовую хроматографию, метод определения общего содержания серы и расчетный метод количественной оценки адсорбционной способности адсорбента.

Газовый хроматограф Naixin GC-950 с капиллярной колонкой Agilent HP-5 (длина 30 м, внутренний диаметр 0,25 мм, толщина стенки 0,25 мм) оснащен раздельным инжектором (коэффициент 100:1). В качестве газа-носителя использовали ультрачистый* азот. Температуру инжектора поддерживали на уровне 270°C. Пламенно-фотометрический детектор (ПФД) был использован для идентификации компонентов проб бензина. Для анализа проб температура колонки была запрограммирована следующим образом: начальная 50°C с выдержкой 3 мин, затем повышение

*Примечание. Возможно, химически чистый.

от 50 до 280°C со скоростью 20 град/мин. Впрыскиваемый объем 1 мл.

Концентрацию общей серы в товарном бензине до и после обессеривания определяли при помощи аналитического титратора WK-2D Coulomb. В нормальных рабочих условиях предел определения серы — 0,5 млн⁻¹.

Адсорбционную способность адсорбента количественно определяли по формуле

$$Sc = \frac{c_0 v_0 \sum x_i t_i}{m},$$

где Sc — адсорбционная способность по отношению к сере; c_0 — содержание серы в бензине ККФ; v_0 — вязкость жидкости; x_i — степень обессеривания за определенный промежуток времени; t_i — время обессеривания; m — масса адсорбента.

По результатам исследований определено влияние на степень обессеривания содержания на адсорбенте оксидов металлов — активных компонентов (рис. 1). С увеличением содержания оксида меди от 1 до 3% степень обессеривания постепенно повышается до 50,3%, а с дальнейшим его увеличением понижается. Это показывает, что количество переходного металла на активированном полукоксе может улучшить показатели обессеривания. Оксид

меди показал лучшие результаты при обессеривании бензина, чем оксид цинка. Это связано с тем, что сульфид меди образуется энергетически проще, чем сульфид цинка, и более стабилен: K_{sp} для CuS и ZnS соответственно $6 \cdot 10^{-37}$ и $2 \cdot 10^{-25}$.

Влияние температуры и объемной скорости подачи сырья на степень обессеривания показано соответственно на рис. 2, а и б. С увеличением температуры степень обессеривания вначале повышается, а потом снижается. Это связано с тем, что увеличение температуры благотворно влияет на проникновение жидкости в микropоры, однако дальнейший рост температуры вызывает десорбцию. С увеличением объемной скорости степень обессеривания вначале постепенно повышается, достигая при 4 ч⁻¹ максимального значения — 52,04%, а затем снижается. Увеличение объемной скорости приводит к увеличению потока жидкости и внешней диффузии, что благоприятно действует на адсорбцию, но при этом уменьшается время контакта соединений серы с активной поверхностью адсорбента. Эти результаты позволили определить оптимальную объемную скорость подачи сырья.

Сероемкость адсорбента — максимальная адсорбция серо-

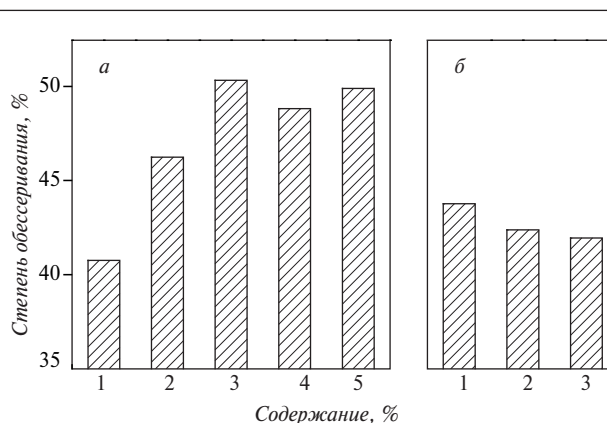
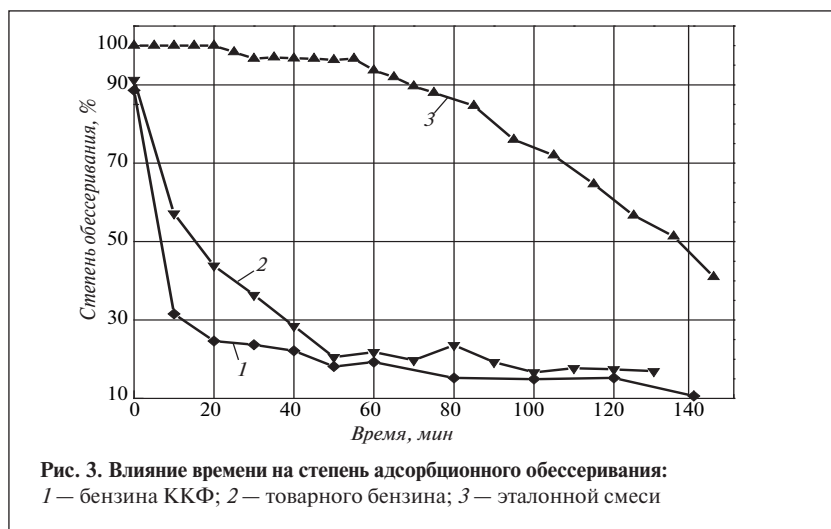
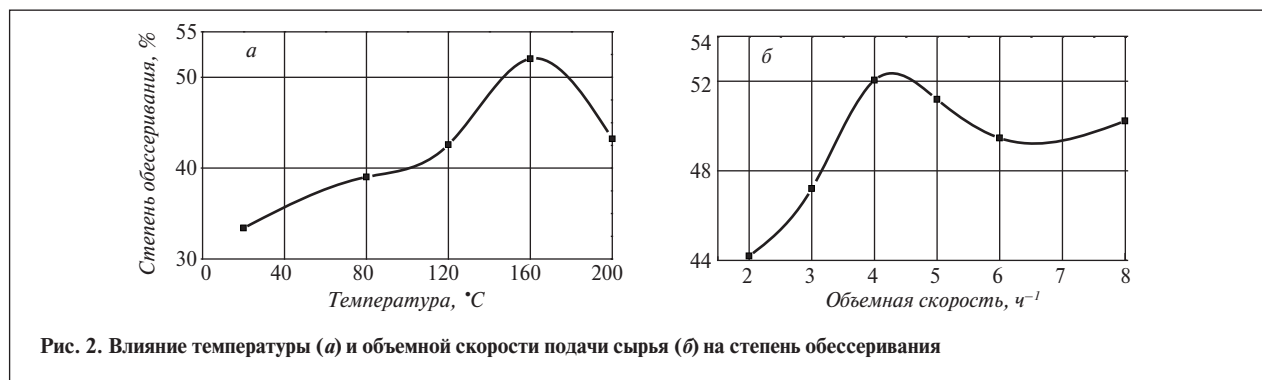


Рис. 1. Влияние на степень обессеривания бензина содержания оксидов меди (а) и цинка (б) на адсорбенте



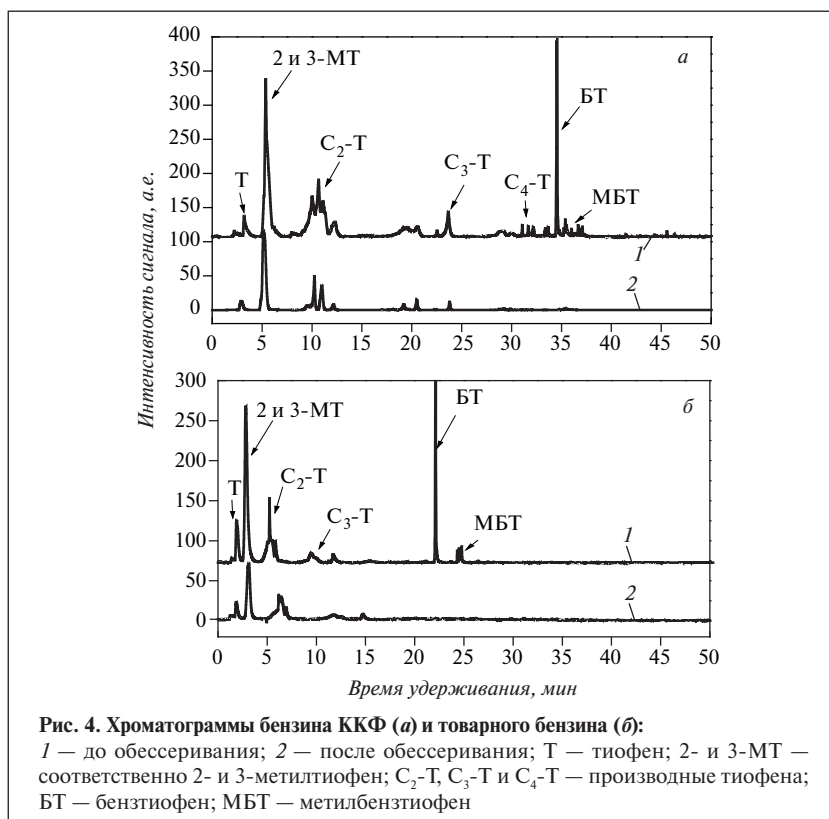
показывают, что большая часть соединений серы удаляется как из бензина ККФ, так и из товарного бензина. Активированный полукокк и переходный металл в основном адсорбируют бензтиофен и его производные и менее эффективно удаляют другие соединения серы.

В данной работе активированный полукокк был приготовлен методом смачивания*. Результаты показали, что соединения серы бензина ККФ вполне удовлетворительно удаляются адсорбцией

*Примечание. Методом пропитки.

содержащих соединений из бензина, иллюстрируется данными рис. 3. При сероочистке бензина ККФ она составляет 0,933 мг/г (кривая 1), товарного бензина — 1,155 мг/г (кривая 2), эталонной смеси — 3,528 мг/г (кривая 3). Сравнивая бензин ККФ с товарным бензином и эталонной смесью, можно отметить, что бензин ККФ содержит ароматические, непредельные и азотсодержащие соединения, которые конкурируют при адсорбции с серосодержащими соединениями.

Хроматограммы бензина ККФ и товарного бензина по методу ГХ-ПФД приведены на рис. 4, а и б. Основные серосодержащие соединения бензина: тиофен, 2-метилтиофен, 3-метилтиофен, 2,4-диметилтиофен, бензтиофен и их производные. На хроматограммах бензина после обессеривания большая часть пиков минимизирована или удалена. Результаты



на полуккоксе, активированном оксидом переходного металла.

Активированный полуккок селективно адсорбирует бензтиофен и его производные. Из-за сложного состава бензина ККФ

некоторые его соединения конкурировали при адсорбции с соединениями серы. Адсорбционная способность для бензинов ККФ составляла 0,933 мг/г по сравнению с 1,155 и 3,528 мг/г соответ-

ственно для товарного бензина и эталонной смеси. В данной работе подобраны оптимальные условия процесса: температура — 160°C, объемная скорость подачи сырья — 4 ч⁻¹.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. EPA-Gasoline RIA, Tier 2 Motor Vehicle Emissions Standards and Gasoline Sulfur Control Requirements, US-EPA, Air and Radiation, EPA420-R-99-023, December 1999.
2. *Song Chunshan*. An Overview of New Approaches to Deep Desulfurization for Ultra-Clean Gasoline Diesel Fuel and Jet Fuel. *Catalysis Today* 2003, 86:211–263.
3. European Union, EU Directive 98/70/EC, 1998. Quality of Petrol and Diesel Fuel.
4. *Hernandez-Maldonado A. J., Gongshin Qi, Ralph T. Yang*. Desulfurization of Commercial Fuels by π -Complexation: Monolayer CuCl/ γ -Al₂O₃. *Applied Catalysis B: Environmental* 61 (2005) 236–242.
5. *Yang R. T., Takahashi A., and Frances H. Yang*. New Sorbents for Desulfurization of Liquid Fuels by π -Complexation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2001, 40, 6236–623.
6. *Xiaoliang Ma, Michael Sprague, and Chunshan Song*. Deep Desulfurization of Gasoline by Selective Adsorption over Nickel-Based Adsorbent for Fuel Cell Applications © xxxx American Chemical Society 10.1021/ie0492810.
7. *Ma X., Velu, S., Kim J. H., Song C.* Deep Desulfurization of Gasoline by Selective Adsorption over Solid Adsorbents and Impact of Analytical Methods on ppm-Level Sulfur Quantification for Fuel Cell Applications. *Appl. Catal. B* 2005, 56 (1-2), 137–147.
8. *Conchi O. Ania, Teresa J. Bandosz*. Importance of Structural and Chemical Heterogeneity of Activated Carbon Surfaces for Adsorption of Dibenzothiophene. *Langmuir* 2005, 21, 7752–7759.
9. *Irvine R. L., Benson B. A., Frye R. A.* IRVAD Process—low Cost Breakthrough for Low Sulfur Gasoline. NPRA Annual Meeting, San Antonio, 1999.
10. *Turk B. S., Gupta R. P.* RTI's TReND Process for Deep Desulfurization of Naphtha. *Prepr. Symp.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.* 2001, 46 (2), 392–393.
11. *Zongxuan Jiang, Yan Liu, Xiuping Sun*. Activated Carbons Chemically Modified by Concentrated H₂SO₄ for the Adsorption of the Pollutants from Wastewater and the Dibenzothiophene from Fuel Oils. *Langmuir* 2003, 19, 731–736.
12. *Qingya Liu, Chunhu Li, Yanxu Li*. SO₂ Removal from Flue Gas by Activated Semi-coke 1. The Preparation of Catalysts and Determination of Operating Conditions. *Carbon*, 2003 (41), 2217–2223.

Вниманию специалистов!

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.

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.

Химическая структура и вязкостно-температурные свойства эфиров алкенилянтарных кислот

Синтезированы сложные эфиры производных янтарной кислоты. Исследована зависимость их вязкостно-температурных свойств от структуры боковых радикалов. Для сравнения выбраны эфиры гекс-2-енилянтарной, циклогекс-2-енилянтарной и бензилянтарной кислот.

Ряд производимых в промышленном масштабе эфиров дикарбоновых кислот находит применение в качестве смазочных масел в приборах, работающих в широком диапазоне температур, и гидравлических жидкостей [1, 2].

Общеизвестно, что, изменяя структуру молекулы эфиров, можно придавать им различные вязкостно-температурные свойства. Следовательно, изучив зависимость химических и эксплуатационных свойств эфиров от их структуры, можно осуществлять направленный синтез с получением желаемых результатов.

В ИНХП НАН Азербайджана на базе эфиров дикарбоновых кислот разработаны в лабораторном масштабе синтетические масляных типов, превосходящие по вязкостно-температурным характеристикам, термоокислительной стабильности и смазочным свойствам промышленные эфирные синтетические масла.

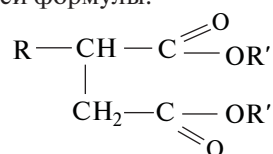
Данная статья посвящена синтезу эфиров алкенилянтарной кислоты различных модификаций и исследованию их вязкостно-температурных свойств. Для сравнения были выбраны синтезированные эфиры гекс-2-енилянтарной (ГЯК), циклогекс-2-енилянтарной (ЦЯК) и бензилянтарной (БЯК) кислот. Эфиры ГЯК и ЦЯК предложены в каче-

стве основ и компонентов синтетических масел [3, 4].

Еновым синтезом малеинового ангидрида с α -олефинами (в частности, с гексеном-1), а также с циклогексеном были получены ангидриды замещенных янтарных кислот: гекс-2-енилянтарной и циклогекс-2-енилянтарной. Физико-химические характеристики этих ангидридов приведены в табл. 1.

Бензилянтарный ангидрид был получен взаимодействием малеинового ангидрида с толуолом [5].

На основе этих ангидридов и алифатических спиртов C_4-C_{10} синтезировали сложные эфиры общей формулы:



Этерификацию проводили при отношении ангидрид:спирт 1:3 и температуре кипения последнего в присутствии кислотных катализаторов. Окончание реак-

ции определяли по количеству выделившейся воды. Целевой продукт выделяли вакуумной перегонкой.

Физико-химические характеристики синтезированных эфиров приведены в табл. 2.


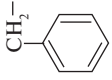
Как видно, эфиры ЦЯК имеют более низкую температуру кипения, чем идентичные эфиры ГЯК и БЯК. По плотности при 20°C эфиры БЯК превосходят эфиры ЦЯК и ГЯК. По значениям вязкости при 100 и 50°C эфиры каждой из замещенных янтарных кислот (ГЯК, ЦЯК и БЯК) мало различаются между собой, что наглядно видно из рисунка, а. Однако вязкость при 100°C эфиров ЦЯК больше вязкости эфиров БЯК и ГЯК.

При низких температурах показатели свойств этих эфиров резко различаются. У эфиров ГЯК они значительно лучше, чем у соответствующих эфиров циклических и ароматических производных янтарной кислоты. Например, у дипентилового эфира ГЯК температура застывания

Таблица 1

Показатели	Ангидрид	
	ГЯК	ЦЯК
Температура кипения*, °C	152–154	150
Показатель преломления при 20°C	1,4703	1,4980
Плотность при 20°C, кг/м ³	1006,0	934,1
*При давлении 0,266 кПа.		

Таблица 2

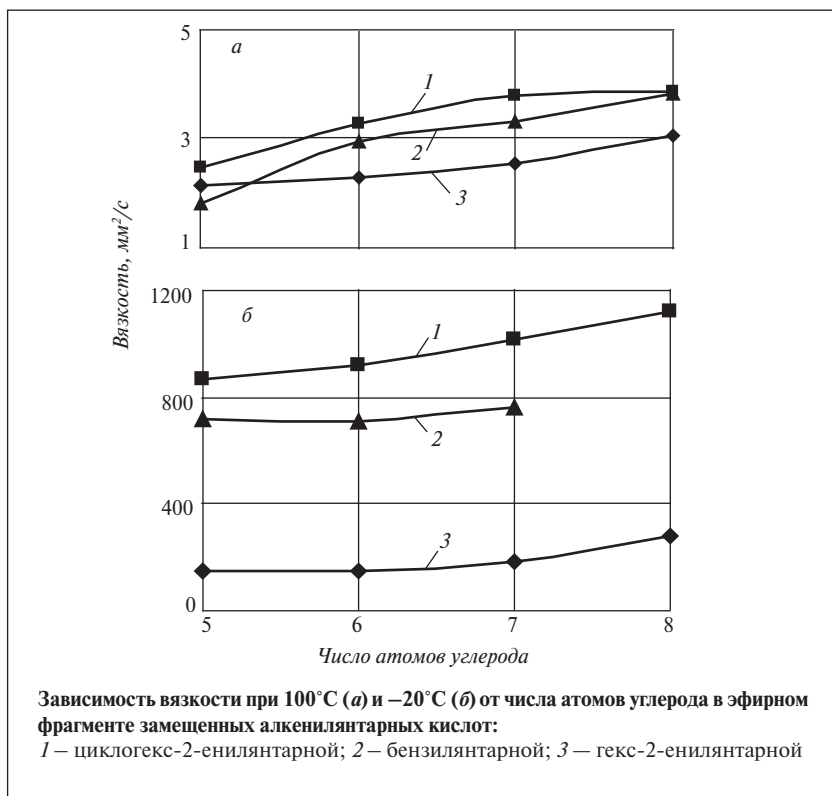
Эфир	R	R'	Температура кипения (при давлении, кПа), °С	Показатель преломления при 20°С	Плотность при 20°С, кг/м ³	Вязкость (мм ² /с) при температуре, °С			Температура, °С		Индекс вязкости	
						100	50	-20	-40	застыва- ния		вспышки
1		C ₃ H ₁₁	194–196 (0,266)	1,4498	936,8	2,12	5,44	146,7	662,5	-66	202	98,0
2		C ₆ H ₁₃	205–207 (0,266)	1,4508	927,8	2,28	5,92	149,3	703,12	-66	206	107,0
3	CH ₃ (CH ₂) ₂ CH=CH-CH ₂ -	C ₇ H ₁₅	224–227 (0,266)	1,4512	922,5	2,54	7,07	179,8	1342,7	-66	212	97,0
4		n-C ₈ H ₁₇	246–250 (0,266)	1,4524	919,0	3,04	8,09	283,79	1470,6	-64	223	152,2
5		изо-C ₈ H ₁₇	224–226 (0,266)	1,4544	914,7	2,99	8,73	447,86	3386,04	-56	234	117
6		C ₃ H ₁₁	162 (0,266)	1,4736	941,2	2,47	6,66	864,1	9463,0	-60	208	106,2
7		C ₆ H ₁₃	184 (0,266)	1,4761	978,7	3,27	9,79	916,4	9994,3	-57	210	120,0
8		C ₇ H ₁₅	190 (0,266)	1,4770	953,4	3,78	11,3	1012,7	10825,0	-54	212	149,9
9		n-C ₈ H ₁₇	200 (0,266)	1,4700	968,5	3,85	12,6	1118,5	11101,4	-52	212	118,2
10		изо-C ₈ H ₁₇	192 (0,266)	1,4699	968,0	4,11	13,9	1205,8	12460,4	-60	220	117,5
11		C ₃ H ₁₁	215–222 (0,399)	1,4796	998,7	1,80	3,8	718,8	—	-52	—	—
12		C ₆ H ₁₃	199–204 (0,532)	1,4790	984,2	2,93	9,3	710,0	—	-57	—	80
13		C ₇ H ₁₅	222–229 (0,266)	1,4785	974,4	3,32	10,9	762,0	—	-53	—	75
14		изо-C ₈ H ₁₇	219–222 (0,133)	1,4791	968,4	3,82	14,9	2862,1	—	-47	—	19,6

ниже -66°C , то у дипентилвых эфиров ЦЯК и БЯК она составляет соответственно -60 и -52°C .

Различие между эфирами замещенных янтарных кислот по низкотемпературной текучести более резкое (см. рисунок, б). Лучшей низкотемпературной текучестью обладают эфиры ГЯК. Вязкость при -40°C этих эфиров от C₅ до C₈ изменяется соответственно от 662,5 до 1470,6 мм²/с (см. табл. 2). Эфиры ГЯК имеют нежесткую молекулярную структуру, поэтому при снижении температуры легко происходит внутримолекулярное вращение. Из этого следует, что теплота активации невелика и зависимость вязкости от температуры незначительна, т. е. эфиры ГЯК обладают хорошими низкотемпературными свойствами.

Наличие в структуре эфиров циклических или ароматических фрагментов заметно ухудшает их низкотемпературные свойства. Так, вязкость при -40°C соответствующих эфиров ЦЯК почти в 7–14 раз превышает вязкость эфиров ГЯК (см. табл. 2). Эфиры БЯК, имеющие в структуре более жесткое ароматическое кольцо, уже при -20°C имеют в 2–3 раза большую вязкость. Это более наглядно видно для ди-2-этилгексилвого эфира.

Следовательно, низкотемпературные свойства эфиров тесно связаны со структурой их молекулы, т. е. на температуру застывания и низкотемпературную текучесть существенно влияет природа циклического фрагмента [6]. Циклические структуры менее морозостойкие, поэтому снижение температуры создает возможность для образования центра кристаллизации. Циклическая структура не позволяет молекуле при снижении температуры свертываться в клубок. Она жесткая, ей не достает гибкости, чтобы иметь хорошую низкотемпературную текучесть,



чем и объясняется ухудшение низкотемпературных свойств у соответствующих эфиров замещенных янтарных кислот в ряду: ГЯК > ЦЯК > БЯК.

Зависимость между химической структурой и свойствами эфиров можно рассмотреть и между эфирами, имеющими циклические фрагменты в эфирной группе. В табл. 3 приведены данные для эфиров, в составе которых имеются циклические и ароматические фрагменты. Как видно, эфиры I и III имеют почти одинаковую вязкость при 100°C и индекс вязкости, но различаются низкотемпературными свойствами. Например, температура застывания эфира I — минус 36°C, эфира III — минус 53°C, вязкость при -20°C эфира I в 3,5 раза больше, чем у эфира III. Это объясняется наличием в молекуле эфира I двух ароматических фрагментов.

Таблица 3

Обозначение	Эфир	Вязкость (мм ² /с) при температуре, °С			Температура, °С		Индекс вязкости
		100	50	-20	застывания	вспышки	
I	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2-\text{C}_6\text{H}_{11}}{\text{CH}}-\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	3,53	12,09	2697,9	-36	246	76
II	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})\text{OC}_7\text{H}_{15}}{\text{CH}}-\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	2,86	7,92	921,7	-62	236	126
III	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})\text{OC}_7\text{H}_{15}}{\text{CH}}-\text{C}(=\text{O})\text{OC}_7\text{H}_{15}$	3,32	10,9	762,0	-53	—	75
IV	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})\text{O-C}_6\text{H}_{11}}{\text{CH}}-\text{C}(=\text{O})\text{O-C}_6\text{H}_{11}$	5,52	27,52	28 560,88	-34	228	33,5
V	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})\text{O-OC}_7\text{H}_{15}}{\text{CH}}-\text{C}(=\text{O})\text{O-C}_6\text{H}_{11}$	2,92	8,34	1598,7	-64	234	115,3
VI	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}-\underset{\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})\text{OC}_7\text{H}_{15}}{\text{C}}-\text{C}(=\text{O})\text{OC}_7\text{H}_{15}$	3,86	12,7	1012,7	-54	212	118

тических колец, имеющих более жесткую компактную структуру, что не позволяет молекуле свертываться.

Эфир II, в спиртовом фрагменте которого одно из ароматических колец заменено алифатическим радикалом, имеет лучшие вязкостно-температурные свойства. Температура застывания этого эфира (-62°C) намного ниже, индекс вязкости (124) более высокий и вязкость при отрицательных температурах (при

-40°C — $3449,25 \text{ мм}^2/\text{с}$) более низкая, чем у эфиров I и III.

Из сравнения эфиров, содержащих циклогексановое кольцо, выявляются те же закономерности: зависимость их низкотемпературных свойств не только от числа ароматических или циклических фрагментов в молекуле, но и от местонахождения этих фрагментов.

На основе изложенного можно сделать следующие выводы:

- замена в боковой цепи алифатического радикала на цикли-

ческий резко ухудшает низкотемпературные свойства эфиров производных янтарной кислоты;

- введение циклических (или ароматических) групп в состав эфирного фрагмента ухудшает низкотемпературные свойства сложных эфиров и их индекс вязкости, повышает их вязкость и температуру застывания;

- нарушение симметрии молекулы эфира улучшает его низкотемпературные свойства и повышает индекс вязкости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мамедьяров М. А. Химия синтетических масел. — М.: Химия, 1989. — 238 с.
2. Топлива, смазочные материалы, технические жидкости / Под ред. В. М. Школьникова. — М.: Химия, 1989. — 432 с.
3. Пат. 1241672 (РФ).
4. А. с. 1334648 (СССР).
5. Каржев В. И., Сильченко Е. И. и др. — Химическая промышленность. — 1966. — №2. — С. 23–25
6. Мехтиев С. Д. Пяти- и шестичленные алициклические углеводороды. — Баку: Элм, 1982. — С. 11.

Вниманию специалистов!

Н. А. Пивоварова, Б. П. Туманян, Б. И. Белинский

ВИСБРЕКИНГ НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ

В книге приведены сведения о параметрах процесса висбрекинга, химизме, влиянии качества сырья на его результаты. Даны современные представления о строении нефтяного сырья. Рассмотрены применяемые в промышленности способы повышения эффективности процесса, варианты технологических схем, рекомендации по расчету материального баланса.

Книга интересна инженерно-техническим работникам нефтеперерабатывающей отрасли.

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

В. А. Казарян

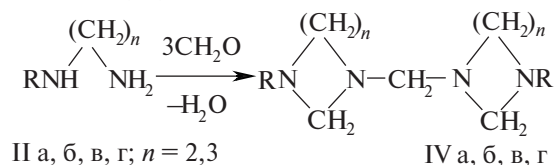
ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИНДИВИДУАЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ И ГАЗОВЫХ КОНДЕНСАТОВ

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.

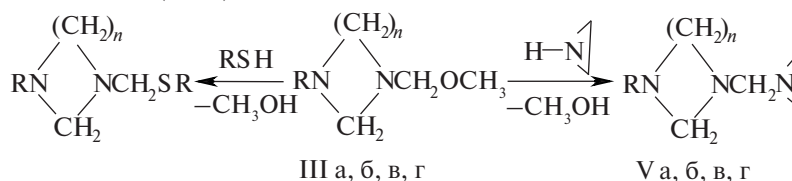
Книга интересна инженерно-техническим работникам научно-исследовательских институтов и проектных организаций нефтегазовой отрасли.

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

Строение соединений III и IV подтверждено данными ^1H ЯМР-спектроскопии и элементного анализа. Соединение IV ($n = 2,3$) идентифицировано встречным синтезом — конденсацией соответствующих соединений II ($n = 2,3$) с формальдегидом*. Реакция проведена в ароматическом растворителе с азеотропной отгонкой воды, что позволяет эффективно, в одну стадию, с выходом 88–89% получить 1,1-метилден-бис-3-алкил (арил)-1,3-дизаациклоалканы (IV):

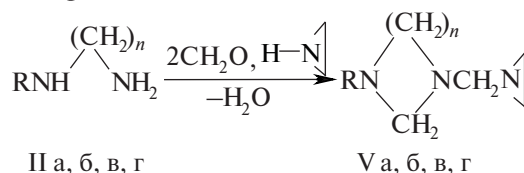


Поскольку наиболее характерной особенностью соединений, содержащих фрагменты N–C–O и N–C–N, является способность к алкилированию (аминометилированию), естественно предположить, что именно эта реакция лежит в основе их биологического действия. С целью выяснения возможности «блокирования» NH- и SH-групп в «активных группах» метаболитов при проявлении антимикробных свойств соединений III а–г исследованы модельные реакции взаимодействия этих соединений с аминами (азиридином) и алкилтиолами (RSH):



Установлено, что 1-метоксиметильные производные 3-алкил(арил)-1,3-дизаациклоалканов легко взаимодействуют с азиридином, т. е. являются эффективными аминометилирующими агентами. Это открывает возможности для синтеза новых производных 1,3-дизаациклоалканов с выходом 75–95%.

Строение продукта V подтверждено данными ^1H ЯМР-спектроскопии и элементного анализа. Соединение V получено также встречным синтезом — трехкомпонентной конденсацией диаминоалканов II ($n = 2,3$) с формальдегидом и азиридином:



Реакция протекает легко и может быть использована как альтернативный метод получения продукта V с выходом 75–85%.

Антимикробные свойства соединений II–V исследовали по отношению к основным физиологическим группам микроорганизмов, поражающих нефтепродукты (углеводородные топлива и смазочные масла), по ГОСТ 9.023–74 и ГОСТ 9.082–77.

*В качестве источника формальдегида желательно использовать параформ.

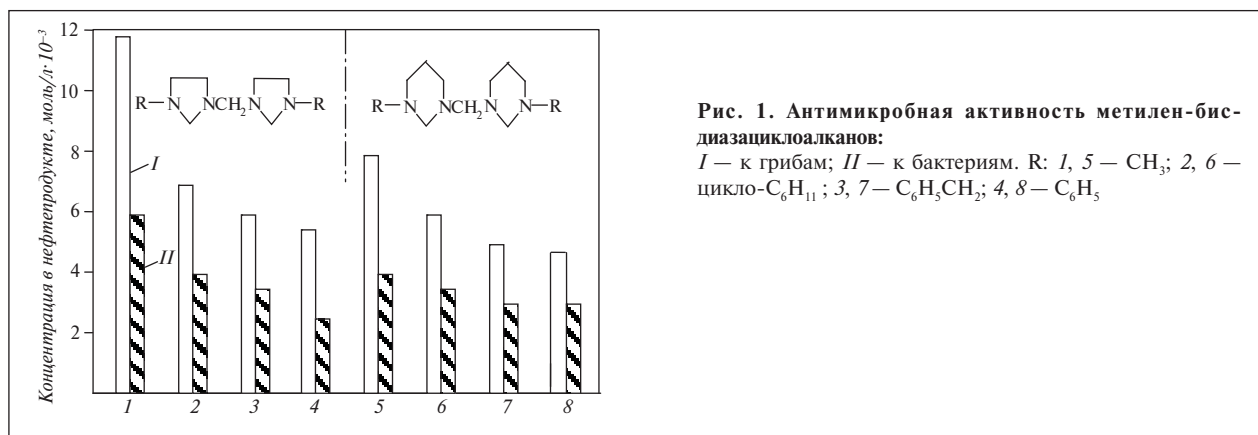


Рис. 1. Антимикробная активность метилден-бис-дизаациклоалканов:

I — к грибам; II — к бактериям. R: 1, 5 — CH₃; 2, 6 — цикло-C₆H₁₁; 3, 7 — C₆H₅CH₂; 4, 8 — C₆H₅

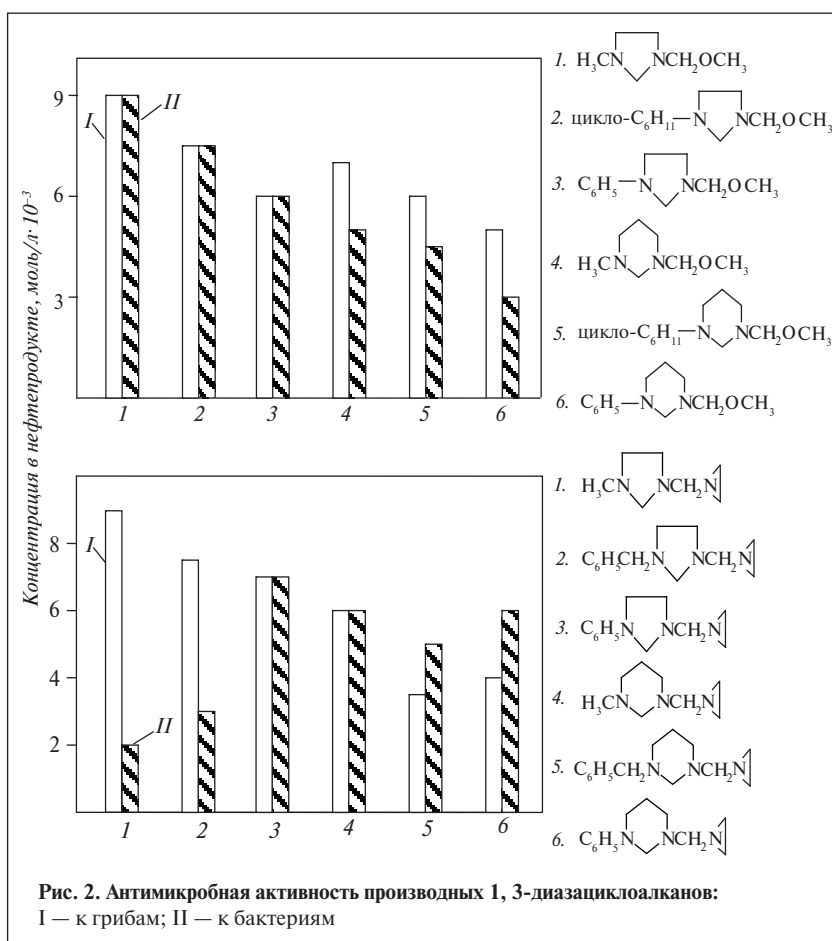


Рис. 2. Антимикробная активность производных 1,3-диазациклоалканов: I — к грибам; II — к бактериям

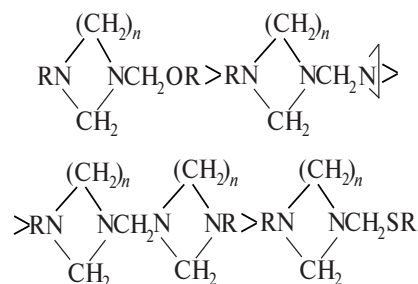
Установлено, что соединения II–V обладают высокой бактерицидной и фунгицидной активностью: биоцидная концентрация 0,06–0,12%. Однако их фунгицидные свойства несколько уступают бактерицидным.

Характеристики антимикробных свойств отдельных групп соединений II–V представлены на рис. 1 и 2. Как видно из этих диаграмм, антимикробная активность производных 1,3-диазациклоалканов зависит от природы заместителя у атома азота и увеличивается при замене алкильной группы на арильную. Усиление активности наблюдается и при переходе от имидазолидинов ($n = 2$) к пергидропиримидинам ($n = 3$).

Исследованные нами производные 1,3-диазоциклоалканов по антимикробной активности располагаются в следующий ряд:

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Анисимов А. А., Смирнов В. Ф. Биоповреждения в промышленности и защита от них. — Горький, ГГУ, 1980. — 81 с.
2. Бочаров Б. В., Анисимов А. А., Крючков А. А. — В кн.: Экологические основы защиты от биоповреждений. — М.: Наука, 1985. — С. 262.
3. Фарзалиев В. М., Аббасова М. Т., Солтанова З. К. и др. — Азербайджанский химический журнал. — 2005. — № 4. — С. 23–26.
4. Шахгельдиев М. А., Бабаева Г. Б., Набиев О. Г. и др. — Химия гетероциклических соединений. — 1987. — № 5. — С. 712–713.
5. Костяновский Р. Г., Панышин О. А., Быстров В. Ф. — Известия АН СССР. ОХН. — 1962. — № 5. — С. 931.



Этот ряд симбатен ряду аминометилирующей способности и мутагенной активности геминальных систем с атомом азота N–CH–X [5].

Антимикробное действие исследованных нами соединений не может быть объяснено единым универсальным механизмом. Возможно, одним из направлений является их способность алкилировать жирные амины и, вероятно, аминокислоты и белки, содержащие аминогруппы. Кроме того, антимикробные свойства 1,3-диазациклоалканов могут быть объяснены их способностью реагировать с меркаптосоединениями типа цистеина или глутатиона, что приводит к «блокировке» сульфгидрильных групп метаболитов и вызывает нарушение обменных процессов в микробной клетке.

Накопление экспериментальных данных о взаимосвязи между строением химических соединений и их антимикробными свойствами имеет большое значение в свете создания научных основ для целенаправленного синтеза новых биологически активных соединений.

В. И. Вигдорович, А. Ю. Таныгин, Е. Д. Таныгина,
В. Ф. Селеменев, А. А. Назарова

Тамбовский государственный технический университет,
Тамбовский государственный университет им. Г. Р. Державина,
Воронежский государственный университет

Составы на основе рапсового масла для защиты от атмосферной коррозии металлических конструкций

*Исследованы физико-химические свойства низкоэрукового рапсового масла (РМ)
и его композиции с антикоррозионной присадкой ИФХАН-29А.
Рассмотрены особенности влагопроницаемости пленок и водопоглощение РМ.*

Среди многих факторов, определяющих функциональные характеристики неметаллических антикоррозионных материалов, важнейшими являются активность при подавлении коррозионных процессов и технологичность нанесения. Последняя зависит от способности материала образовывать устойчивые однородные (истинные растворы) или квазиоднородные (в частности, мицеллярные) системы.

Применимость защитных материалов определяют их реологические свойства (от них зависит технологичность нанесения подобных композиций), адгезия к защищаемой поверхности, когезионные характеристики, смачивание ими поверхности защищаемых конструкционных материалов. Учитывая, что реагентами коррозионных процессов, независимо от того, реализуются они по электрохимическому или химическому механизму, практически всегда являются вода и кислород, к значимым характеристикам защитных составов относятся влаго- и кислородопроницаемость.

Поскольку, под защитной, в частности масляной, пленкой композиции всегда имеется

10–15 мономолекулярных слоев воды, хотя, казалось бы, вода практически не растворима в маслах и гораздо хуже смачивает металлическую поверхность, чем, например, углеводороды, полностью предотвратить коррозию на практике нельзя. Однако вполне возможно ее замедлить. Именно на этом базируются методы антикоррозионной защиты. Они всегда должны быть технологичными и экологически обоснованными.

Для оценки технологичности использования защитных композиций необходимо знать их физико-химические характеристики. Изучение последних и явилось целью настоящей работы применительно к составам на основе рапсового масла (РМ).

Свойства РМ интенсивно изучают с разных позиций, в том числе с позиции создания на его основе антикоррозионных композиций, обеспеченных быстро возобновляемым, экологически чистым сырьем.

В состав РМ обычно входят фосфолипиды — эффективные ингибиторы коррозии [1]. В данной работе использовано низкоэруковое РМ с содержанием радикалов следующих основных кислот, % мас.: октадекадиеновой (линолевой) — 46,0; октадецено-

вой (олеиновой) — 15,5; арахидиновой — 8,7; миристиолеиновой — 8,3; гексадекановой (пальмитиновой) — 6,9; октадекановой (стеариновой) — 3,0; докозадиеновой — 1,6; эйкотриеновой — 1,4; гексадеценовой (пальмитинолеиновой) — 1,3; докозановой (бегеновой) — 0,9; докозеновой (эруковой) — 0,1. Кислотное число РМ — 61,8 мг КОН/г; перекисное число — 3,6% I₂. В качестве антикоррозионной присадки к РМ использовали ИФХАН-29А — продукт каталитического взаимодействия таллового пека с алифатическими аминами, являющийся эффективным замедлителем коррозии в минеральных маслах.

Кинематическую вязкость исследуемых композиций оценивали посредством вискозиметра типа Оствальда (ГОСТ 33–82) при температурах 20–80 °С с точностью термостатирования ±1 °С. Поверхностное натяжение $\sigma_{жг}$ на границе жидкость — газ защитных составов определяли методом отрыва кольца на приборе Дю-Нуи при 20 ± 1 °С. Работу когезии рассчитывали по формуле $W_k = 2\sigma_{жг}r$, работу адгезии — по формуле $W_a = \sigma_{жг}(1 + \cos\theta)$, где θ — краевой угол смачивания поверхности РМ, равный 8°.

Влагопроницаемость защитных составов определяли по изменению удельной массы водопоглотителя — цеолита NaX-B-2Г. Для этого на перфорированные крышки ячеек, помещенных в эксикатор с относительной влажностью воздуха 70 и 100%, предварительно наносили пленку исследуемой композиции фиксированной толщины — порядка 20 мкм (по данным гравиметрической оценки в предположении равномерного покрытия). Продолжительность эксперимента составляла 6 ч при комнатной температуре t_k .

Для исследования влагопоглощающей способности интенсивно перемешивали (20 мин) в изотермических условиях (20, 40 и 60°C, делительная воронка с рубашкой) равные объемы композиции и дистиллированной воды с получением эмульсии типа вода — масло. После отстаивания измеряли объемы водной V_B и масляной V_M фаз. Отношение V_B/V_M представляет объемный коэффициент q водопоглощения, характеризующий максимальный объем воды, поглощаемый единицей объема масляной композиции.

Часть реологических характеристик композиций исследовали посредством капиллярного вискозиметра Уббелюде для получе-

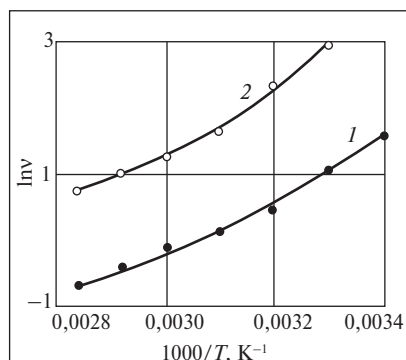


Рис. 1. Температурная зависимость кинематической вязкости РМ (1) и его композиции (2) с 20% мас. присадки ИФХАН-29А

ния зависимостей $P\tau = f(P)$ или $(1/\tau) = f(P)$, где P — напряжение сдвига; τ — время истечения.

С повышением температуры, как и следовало ожидать, кинематическая вязкость ν рапсового масла и его композиции с присадкой ИФХАН-29А уменьшается. Присадка ИФХАН-29А в концентрации 20% мас. оказывает заметное загущающее действие. Из вязкостно-температурных измерений с использованием аррениусовских координат $\ln \nu - 1/T$ (рис. 1) рассчитана кажущаяся энергия E^* активации вязкого течения композиций и определена температура $t_{н1}$ излома. Индекс 1 указывает на первую, но, возможно, не единственную температуру излома. Действительно, иногда удается наблюдать их две: $t_{н1}$ и $t_{н2}$ [2]. При наличии лишь $t_{н1}$ на вязкостно-температурных кривых в координатах $\ln \nu - 1/T$ наблюдаются два линейных участка, удовлетворительно аппроксимируемых уравнениями: $\ln \nu_{ki} = a_i + b_i t$, где ν_{ki} — кинематическая вязкость i -й композиции; a_i, b_i — константы, зависящие от природы составов.

Если снабдить константы низко- и высокотемпературных линейных участков индексами соответственно «н» и «в», то $a_n > a_v$ и $|b_n| > |b_v|$. Подобные изломы наблюдались ранее для составов на базе минеральных масел [3]. Явление интерпретировали наличием в системах функциональных присадок. Затем $t_{н1}$ обнаружили при исследовании растворов ПАВ в n -пентадекане [4]. На этом основании было сделано предположение об автоструктурировании самого растворителя в определенной области температур и скачкообразном изменении вследствие этого характера зависимости $\ln \nu = f(T)$. Автоструктурированию способствует увеличение длины угле-

водородного радикала алканов, молекулы которых не способны ассоциироваться между собой за счет водородных связей.

Учитывая многокомпонентный состав РМ, кажущееся автоструктурирование возможно при участии всех составляющих взаимодействия Ван-дер-Ваальса (ориентационного, индукционного, дисперсионного) и образовании водородных связей между полярными группами свободных карбоновых кислот, фосфолипидов, ацилглицеридов и пр.

Как и в случае минеральных масел, в растительном масле при введении поверхностно-активных веществ (ПАВ) происходит загущение (см. рис. 1). Однако величина $t_{н1}$ при этом не изменяется, даже при столь высокой (20% мас.) концентрации присадки ИФХАН-29А. В минеральных же маслах с увеличением концентрации ПАВ этот показатель обычно растет [4], т. е. $t_{н1} = f(t)$. Для рапсового масла и его композиции с присадкой ИФХАН-29А $t_{н1} = 50^\circ\text{C}$.

Назовем $t_{н1}$ критической температурой мицеллообразования (КТМ), которая при концентрации присадки $C_{пр} = \text{const}$ имеет тот же смысл, что и критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) при $t = \text{const}$ [4]. Следует полагать, что в образовании обратных мицелл непосредственное участие принимают молекулы растворителя. Они, возможно, входят в состав мицелл, стабилизируя их. При таком подходе энергия взаимодействия молекул растворителя и его структура играют существенную роль в мицеллообразовании.

Вместе с тем возможно зарождение мицелл в пустотах растворителя. Тогда его структурирование приводит к увеличению ажурности структуры и облегчению образования олигомеров из

молекул присадки, которые можно считать зародышами мицелл. Последующий рост зародышей ведет к расклинивающему давлению, расширяющему пустоты и нарушающему структуру растворителя, увеличению тем самым энтропии смешения и облегчению структурирования.

Повышение температуры t композиции обуславливает переход коллоидного раствора ($t < t_{н1}$) в истинный ($t > t_{н1}$). Если температурные колебания в натуральных условиях значительны, то, в частности, в летний период подобные переходы возможны даже в течение одних суток. Тогда изменение солюбилизирующей способности антикоррозионного покрытия влияет на механизм массопереноса воды или растворов электролита к металлической поверхности.

Существует иная, хотя и схожая, интерпретация структуры углеводородных систем [5]. Суть ее в следующем. ККМ в углеводородных системах – понятие условное. Агрегирование возможно либо в единое образование в результате возрастания взаимодействия соседних частиц, либо, на более высоком уровне, путем объединения соседних частиц по периферийным точкам – контактам с формированием укрупненной пространственной структуры – флоккулы [5]. Разновидностью подобных ассоциатов являются сольвенты, образуемые вследствие межмолекулярного взаимодействия частиц дисперсионной среды и псевдодисперсной фазы (ПАВ).

К зародышам комплексов, согласно [5], можно отнести и фракталы – неравновесные надмолекулярные структуры, обладающие способностью к масштабированию и возникающие как результат достижения основной фазой термодинамически

Таблица 1

Концентрация $C_{пр}$ присадки, % мас.	E^* , кДж/моль	
	при $t < t_{н1}$	при $t > t_{н1}$
0	40	16
20	60	24

неустойчивого метастабильного состояния, но существующие при этом на уровне истинного раствора.

Строение сложной структурной единицы (ССЕ) и локальных флоккул, согласно [5], сходно со строением мицеллы. Однако имеется и существенное различие. В мицелле однозначно выделяются ядро, его границы и некоторый межграницный переходный слой, образованный молекулами ПАВ. В ССЕ или локальной флоккуле подобные границы размыты. Однако и в этом случае, видимо, можно экспериментально фиксировать параметр $t_{н1}$.

Вероятно, часто этот эффект и классическое мицеллообразование наблюдаются параллельно или последовательно с появлением в результате $t_{н1}$, $t_{н2}$ и т. д. Очевидно лишь, что структурирование облегчается с понижением температуры при изменении энергии теплового движения kT , где k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура.

Возвращаясь к истолкованию закономерностей вязкого течения, отметим, что, согласно [6], вязкое течение представляет собой переход от равновероятной картины самодиффузионного перемещения кинетических единиц по всем направлениям пространства в покоящейся жидкости к анизотропному распределению перехода частиц в вязком потоке, т. е. в направлении тангенциально действующей силы. Кажущаяся энергия E^* активации вязкого течения уменьшается с увеличением напряжения P сдвига в соответствии с уравнением:

$$E^* = E_0 - f(P),$$

где E_0 – структурный параметр; $f(P) = wP$; w – эффективный объем кинетической единицы, которая для различных систем может быть атомом, молекулой, ассоциатом, флоккулой, мицеллой или сегментом макро-частицы.

Структурная вязкость η для простейшей системы из одного сорта кинетических единиц при больших напряжениях определяется выражением [6]

$$\eta = \eta_0 A \exp[-(E_0 - wP)/kT],$$

где η_0 – структурная вязкость растворителя; A – предэкспоненциальный множитель.

В структурированных системах w – объем агрегата, независимо от его природы, причем $w = f(P)$. Теория Эйринга не предполагает каких-либо изменений в структуре системы при переходе от покоя к течению, поэтому структурные параметры A и E_0 принимаются постоянными. Однако движение вызывает изменение структуры любой тиксотропной системы. Следовательно, такая теория носит формальный характер. Несмотря на это, величина E^* удобна для оценки загущения при введении присадки в растворитель. В табл. 1 приведены ее значения, определенные из выражения

$$v_{ки} = v_{0i} \exp(E^*/RT),$$

где v_{0i} – кинематическая вязкость i -го чистого растворителя; R – газовая постоянная.

Как видно, загущающее действие присадки ИФХАН-29А проявляется и в области $t > t_{н1}$, что обычно для минеральных масел в данном диапазоне температур не наблюдается [7].

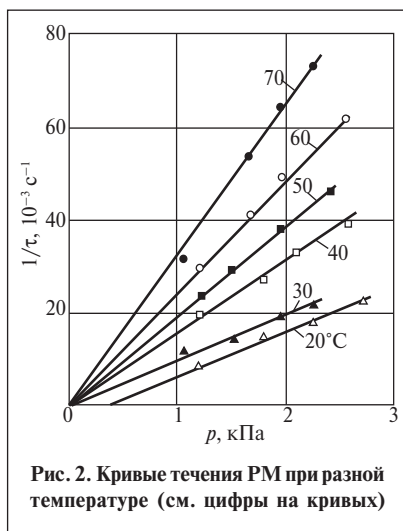


Рис. 2. Кривые течения РМ при разной температуре (см. цифры на кривых)

Таким образом, при температуре $\leq 20^\circ\text{C}$ РМ в отличие от индустриального масла И-20А представляет собой структурированную, т. е. неньютоновскую, жидкость (рис. 2) [4]. Характер течения масла И-20А зависит от партии поставки [3, 4]. Предел текучести РМ при 20°C составляет 0,15 кПа. При нагревании происходит разрушение структуры с одновременным подчинением течения РМ закону Ньютона. Величина $p\tau$, согласно уравнению Пуазейля [8], пропорциональна динамической вязкости η :

$$V = \frac{\pi r^4}{8\eta l} p\tau,$$

где V — объем жидкости, протекающей через капилляры ра-

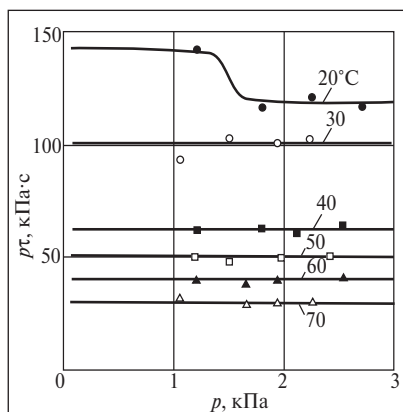


Рис. 3. Реологические кривые РМ при разной температуре (см. цифры на кривых)

диусом r и длиной l под действием перепада давления p на концах капилляров за время τ .

В температурном диапазоне $20\text{--}30^\circ\text{C}$ динамическая вязкость РМ зависит от напряжения сдвига, что характерно для коллоидных растворов. При более высоких температурах такая зависимость отсутствует (рис. 3). После введения в РМ присадки ИФХАН-29А (20% мас.) η увеличивается, на что указывает рост котангенса угла наклона кривых $1/\tau = f(p)$ (рис. 4). При 20°C композиция представляет собой неньютоновскую жидкость, как и само РМ. При дальнейшем росте температуры состав течет как нормальная жидкость.

Реологические кривые композиции РМ с присадкой ИФХАН-29А показывают, что при 30°C наблюдается неньютоновское течение, так как величина $p\tau \neq \text{const}$ (рис. 5). Это указывает на присутствие в композиции и самом РМ микронеоднородностей. Такие неоднородности (ассоциаты различной природы) являются следствием уменьшения тепловой энергии частиц, флуктуаций концентрации присадки и плотности состава. Наличие флуктуаций подобного рода — одна из возможных причин возникновения полостей в защитном покрытии.

Отметим, что температура t_θ перехода от ньютоновского течения к течению по Бингаму для композиции РМ с ПАВ и самого масла, как и для таковых в индивидуальных апротонных растворителях, не совпадает с соответствующей температурой излома ($t_{ил} > t_\theta$) [4].

Ранее различия в величинах $t_{ил}$ и t_θ объяснены тем, что эти характеристические параметры отражают разные свойства мицеллярных систем. Наличие $t_{ил}$ связано с перестройкой структуры

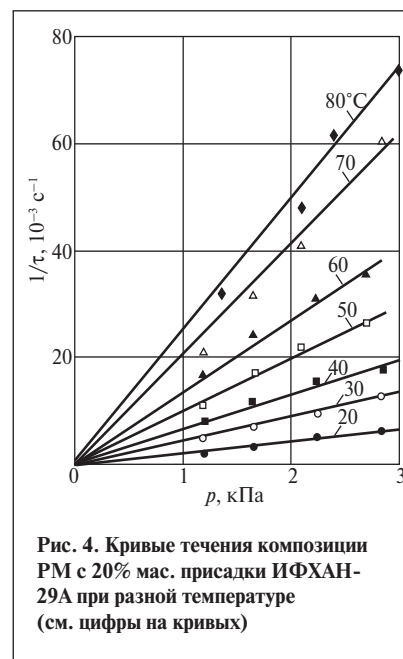


Рис. 4. Кривые течения композиции РМ с 20% мас. присадки ИФХАН-29А при разной температуре (см. цифры на кривых)

мицелл, наличие t_θ — со способностью к деформированию при истечении состава из капилляра вискозиметра, характеризующей энергию межмицеллярного взаимодействия [4].

Поверхностное натяжение $\sigma_{жг}$ РМ и композиций на его основе определено при температуре 20°C . Рассчитаны значения работы когезии W_k и адгезии W_a при $\theta = 8^\circ$, т. е. краевом угле смачивания рапсовым маслом поверхности металла. Для РМ $W_k = W_a = 141$ мДж/м², для композиции РМ с

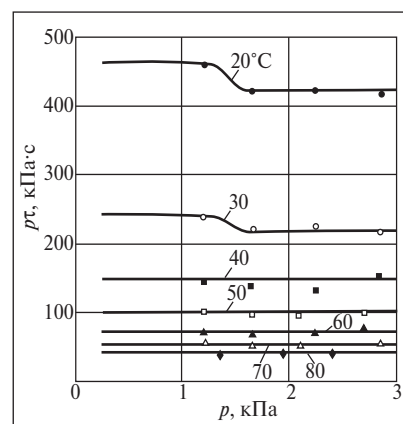


Рис. 5. Реологические кривые композиции РМ с 20% мас. присадки ИФХАН-29А при разной температуре (см. цифры на кривых)

20% ИФХАН-29А $W_k = W_a = 147$ МДж/м².

Для РМ $\sigma_{жг}$ близко к таковому для воды. Это обусловлено тем, что при использованной методике измерений кольцо отрывается от поверхности масла не сразу. Масло вытягивается в тонкую пленку, которая при достижении критической толщины рвется. Этот эффект обычно отсутствует при исследовании $\sigma_{жг}$ минеральных масел или чистых алканов [9]. Он может быть следствием возникновения водородных связей или диполь-дипольного взаимодействия между полярными группами компонентов РМ. В результате увеличивается работа когезии, ответственная за формирование защитной пленки оптимальной толщины. При введении в РМ присадки ИФХАН-29А некоторое увеличение работ W_a и W_k , вероятно, происходит в результате гетерогенных взаимодействий.

При нанесении и эксплуатации в натуральных условиях гидрофобные покрытия способны поглощать воду. Изучив эмульгирующую способность, можно прогнозировать поведение защитных покрытий в условиях атмосферной коррозии. Количество поглощенной или солюбилизированной воды после разделения слоев определяли по отношению объемов солюбилизированной воды и масляного раствора через 20 мин после прекращения перемешивания и через 3 сут.

РМ незначительно поглощает воду при 20°C ($q = 0,02$). Эффект десятикратно усиливается при повышении температуры до 60°C с образованием кинетически неустойчивых эмульсий, которые разрушаются в течение 3 сут. Добавление к РМ 20% мас. присадки ИФХАН-29А приводит к резкому усилению водопо-

глощения. Значение q достигает 1 и не зависит от температуры. Полученные эмульсии практически не разрушаются. Отличие поведения композиций на основе РМ от поведения таковых на основе минеральных масел состоит в уменьшении эмульгирующей способности последних с ростом температуры. Расслоение эмульсий минеральных масел сопровождается формированием трех слоев: масляного, эмульсионного и водного [10].

При попадании каплей дождя на масляную пленку может идти процесс, аналогичный таковому на поверхности ткани с гидрофобным микропористым покрытием. На примере текстильных материалов с покрытием из полиуретана [11] изучен механизм проницаемости паров или капель воды. Показано, что вода может проникать через поры в виде отдельных молекул или кластеров. Помимо этого, возможна капиллярная конденсация воды в несплошностях пленки, или поглощение водных капель путем капиллярного всасывания. Этому должна бы препятствовать гидрофобность поверхности масла. Однако полярные группы в составе молекул компонентов РМ обуславливают первичную гидратацию. Молекулы воды первичной гидратации связывают молекулы вторичной и т. д., вплоть до образования пленки связанной воды, как в ионообменных смолах на высокомолекулярной основе [12]. В результате возможна инверсия смачивания капилляров покрытия [13]. Противокоррозионная масляная пленка становится проницаемой как для воды, так и для растворимых в ней атмосферных поллютантов. При этом, конечно, не исключается эффект нерастворяющего объема [14]. Следует отметить, что при на-

личии смачивания пористость поверхности только улучшает этот процесс [13].

Если с твердым телом граничат две жидкости разной полярности — вода (θ) и масло (m), то, как известно, равновесный краевой угол θ_0 для избирательного смачивания [13] может быть рассчитан по формуле:

$$\cos\theta_0 = (\sigma_{тм} - \sigma_{тв})/\sigma_{мв},$$

где $\sigma_{тм}$, $\sigma_{тв}$, $\sigma_{мв}$ — поверхностное натяжение на границах соответственно твердое тело — масло, твердое тело — вода и масло — вода.

Контакт четырех фаз (твердое тело, две жидкости и газ) возможен при условии

$$\sigma_{мг} \cos\theta_m = \sigma_{мв} \cos\theta_{мв}^0 + \sigma_{вг} \cos\theta_v,$$

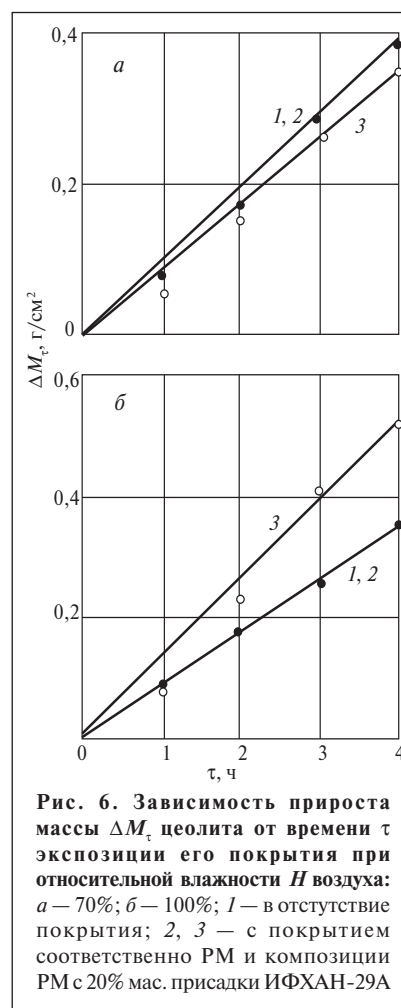


Рис. 6. Зависимость прироста массы ΔM_t цеолита от времени τ экспозиции его покрытия при относительной влажности H воздуха: a — 70%; b — 100%; 1 — в отсутствие покрытия; 2, 3 — с покрытием соответственно РМ и композиции РМ с 20% мас. присадки ИФХАН-29А

Таблица 2

Цеолит	$\Delta M_{\tau} / \Delta \tau$ (г/см ² ·ч)	
	при относительной влажности воздуха, %	
	70	100
Без покрытия	0,097	0,107
С покрытием		
PM	0,093	0,106
PM + 20% ИФХАН-29А	0,089	0,122

где $\sigma_{\text{мг}}$, $\sigma_{\text{вг}}$ — поверхностное натяжение на границах соответственно масло — газ и вода — газ; $\theta_{\text{м}}$ и $\theta_{\text{в}}$ — краевые углы капель соответственно масла и воды в устойчивом состоянии четырехфазной системы; $\theta_{\text{мв}}^0$ — равновесный краевой угол смачивания на границе масло — вода.

Если одна из жидкостей растекается по поверхности другой или при сильной гидрофильности (олеофильности) — по твердой поверхности, то четырехфазная система с общей линией контакта всех фаз неустойчива [13]. Поэтому в условиях избирательного смачивания жидкость с большим поверхностным натяжением (вода) будет вытеснена с межфазной поверхности твердое тело — жидкость неполярной жидкостью (маслом), так как это энергетически выгодно. В идеальном случае скорость коррозии при этом упала бы до нуля.

Реально всегда имеет место ионизация металла, поэтому проведены исследования массопереноса воды через покрытия на основе РМ или его композиции с присадкой ИФХАН-29А при 70 и 100%-ной относительной влажности H воздуха. На рис. 6 приведены результаты оценки прироста массы ΔM_{τ} цеолита как функции времени: $\Delta M_{\tau} = f(\tau)$. Величины $\Delta M_{\tau} / \Delta \tau$ приведены в табл. 2. РМ не является серьезным барьером для проникновения воды. Гомологическая смесь аминов при низкой относительной влажности воздуха тормозит поступление воды к поверхности металла.

С повышением относительной влажности воздуха при прочих равных условиях массоперенос воды к металлической поверхности возрастает.

Кинетика массопереноса воды через защитные пленки, характеризуемая величиной $\Delta M_{\tau} / \Delta \tau$, может быть обусловлена эффективным суммарным сечением S несплошностей, зависящим, видимо, от структуры масляного покрытия. Не исключено, что подобные полости стохастически образуются и исчезают в процессе теплового движения, но величина S в первом приближении остается стационарной, если $\Delta M_{\tau} / \Delta \tau = \text{const}$. Можно предположить, что перемещение молекул или конденсированной фазы воды в барьерной пленке композиций происходит под действием градиента относительной влажности воздуха.

Согласно [5], жидкое тело пронизано множеством поверхностей раздела, которые исчезают в одних местах и возникают одновременно в других, образуя в каждый момент времени совокупность микрополостей в виде трещин и дырок. Добавим: и в целом каналов несплошностей. Их возникновение и исчезновение, согласно [5], связано с флуктуациями плотности вследствие теплового движения.

Пусть в эксикаторе задана относительная влажность воздуха $H_1 = p_1/p_0$, где p_1 и p_0 — соответственно фактическое давление водяного пара в объеме воздуха и давление насыщенного пара при

фиксированных исследуемых условиях: $H_1 = 70$ или 100%. Кроме того, имеет место капиллярная конденсация паров воды. Тогда относительная влажность воздуха вблизи дна масляного слоя $H_2 = p_2/p'_0$, где p_2 , p'_0 — давление паров воды соответственно под барьерной пленкой и над ней. Величина p_1 определяется влажностью H_1 в эксикаторе. Причем $p_2 < p_1$, поскольку вода смачивает капилляры водопоглотителя. В первом приближении предположим, что давление p_2 на дне барьерной пленки равно давлению p_1 пара над водопоглотителем. Для вогнутого сферического мениска, согласно уравнению Томсона-Кельвина, имеем

$$p_2 = p_1 \exp(-2\sigma V/rRT);$$

$$H_2 = H_1 \exp(-2\sigma V/rRT),$$

где σ — поверхностное натяжение масла или масляной композиции; V — парциальный мольный объем воды; r — радиус капилляра.

Пленка является определенным препятствием для транспортирования молекул воды, поэтому влажность воздуха под защитным покрытием меньше H_1 . Тогда $\Delta p = p_1 - p_2$ определяется природой покрытия и влажностью H_1 , что следует из данных табл. 2.

Определив σ (мДж/м²) масла или масляной композиции при $T = \text{const}$, учтя мольный объем воды $V = 18 \cdot 10^{-6}$ м³/моль и полагая радиус мезопор, заполняемых водой посредством капиллярной конденсации [14], равным 0,1 или 0,01 мкм (предельные случаи), рассчитаем величину H_2/H_1 . $\Delta M_{\tau} = f(\Delta p)$, поскольку именно влажность H_2 определяет градиент относительной влажности воздуха, так как ее величина на поверхности цеолита остается практически постоянной до исчерпания адсорбционной емкости. При продолжительности

эксперимента $\tau \leq 4$ ч $\Delta M_\tau = k\tau$, k — коэффициент пропорциональности.

Предположим, что в первом приближении защитная пленка имеет несплошности в виде цилиндрических капилляров радиусом r_i , в которых конденсируются пары воды. Тогда площадь суммарного сечения этих отверстий

$$S = \pi \sum_{i=1}^n n_i r_i^2,$$

где n_i — число пор i -го радиуса.

Перенос воды через капиллярно-пористую пленку выражается уравнением [15]

$$\Delta M_\tau / (\tau\rho) = \pi \sum_{i=1}^n n_i r_i^4 \Delta p / (8\eta l),$$

где ΔM_τ — в г; η , ρ — динамическая вязкость (Па·с) и плотность (кг/м³) воды соответственно. $\Delta p = p_1 - p_2$ можно рассчитать по уравнению Томсона–Кельвина.

Обозначим

$$\pi \sum_{i=1}^n n_i r_i^4 = Q$$

и примем $r_i = 0,1$ мкм. Тогда

$$\Delta M_\tau = Q\rho\Delta p\tau / (8\eta l),$$

где $Q\rho\Delta p / (8\eta l) = \text{const}$, так как функция $\Delta M_\tau = f(\tau)$ линейна при $\tau \leq 4$ ч (см. рис. 6).

С учетом принятых допущений Q условно характеризует долю площади удельной поверхности подложки

$$S = \pi \sum_{i=1}^n n_i r_i^2,$$

покрытой водным раствором, ответственным за формирование двойного электрического слоя (ДЭС), а не масляной композицией. Абсолютные значения S не представляют интереса, поскольку капилляры покрытия полидисперсны по диаметру, их форма далека от идеально ци-

линдрической. Радиус кривизны поверхности сильно изменяется, имеются шейки пор, тупиковые и сообщающиеся между собой капилляры. Эти факторы влияют на капиллярное давление и краевые углы смачивания. Нельзя исключить также массоперенос водяного пара или кластеров через антикоррозионную пленку.

Однако капиллярно-пористая модель покрытия может быть полезна для оценки отношений S_{100}/S_{70} при прочих равных условиях или $S_{\text{PM+ИФХАН-29А}}/S_{\text{PM}}$, характеризующих эффект относительной влажности воздуха или влияние антикоррозионной присадки.

В отсутствие присадки ИФХАН-29А $S_{100}/S_{70} = 1,4$, для композиции РМ с 20% мас. присадки ИФХАН-29А $S_{100}/S_{70} \approx \text{const}$. При низкой влажности $S_{\text{PM+ИФХАН-29А}}/S_{\text{PM}} \approx 1,3$, при высокой — стремится к 1. Таким образом, при $H = 70\%$ присадка стимулирует массоперенос воды через покрытие, что, видимо, обусловлено увеличением содержания полярных групп в гидрофобной пленке.

Если бы стационарный роевой ДЭС был жестко фиксирован на металлической поверхности, то следовало бы ожидать возникновения на последней питтингов, чего экспериментально не наблюдается. Тогда можно предположить либо последующее формирование сплошной пленки электролита под масляным покрытием вследствие растекания увеличивающихся в результате капиллярной конденсации капель, либо стохастическую миграцию «роев» ДЭС по поверхности металла.

Оба эффекта возможны при десорбции ингибиторов коррозии вследствие конкурентной адсорб-

ции атмосферных поллютантов (например, хлорид-ионов, фенола или алифатических и циклических аминов). В результате должны увеличиваться нормальная и тангенциальная (по отношению к поверхности) составляющие электропроводности покрытия. Это, в свою очередь, должно обеспечить положительную динамику скорости коррозии, а следовательно, и деградацию защитной пленки.

На практике имеет место обратный процесс. С увеличением времени экспозиции образцов защитное действие пленок РМ и его композиций возрастает. Вероятно сокращение доли поверхности металла, приходящейся на роевой ДЭС. Это возможно, например, при полимеризации неопределенных компонентов РМ, сопровождающейся структурированием (высыханием) покрытия. Одновременно в масле может происходить внутри- и надмицеллярная сольubilизация воды или раствора электролита [16]. Против миграции «роев» ДЭС вдоль металлической поверхности свидетельствует и тот факт, что тестовые коррозионные испытания проводятся в 0,5 М растворе NaCl, т. е. в концентрированном растворе электролита. При этом ДЭС сжат до слоя Гельмгольца, в котором миграция частиц, согласно классической теории М. Смолуховского, отсутствует [17]. В то же время нельзя с полной уверенностью утверждать, что концентрации коррозионной среды на дне и потолке защитного покрытия одинаковы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ. Проект 2.1.1/2500.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Вигдорович В. И., Дольская Ю. С., Прохоренков В. Д. и др.* — Защита металлов. — 1986. — Т. 22. — №1. — С. 164–168.
2. *Вигдорович В. И., Шель Н. В., Сафронова Н. В.* — Там же. — 1996. — Т. 32. — № 3. — С. 319–324.
3. *Габелко Н. В., Вигдорович В. И.* — Вестник Тамбовского университета. Сер. естественно-технические науки. — 2002. — Вып 2. — Т. 7. — С. 360–365.
4. *Вигдорович В. И., Таныгина Е. Д., Петрова О. С.* — Химия и химическая технология. — 2003. — Т. 46. — Вып. 6. — С. 103–107.
5. *Туманин Б. П.* Научные и прикладные аспекты теории нефтяных дисперсных систем. — М.: Техника, 2000. — 336 с.
6. Успехи коллоидной химии / Под ред. П. А. Ребиндера и Г. И. Фукса. — М.: Наука, 1973. — 362 с.
7. *Вигдорович В. И., Таныгина Е. Д.* — Химия и химическая технология. — 2002. — Т. 45. — Вып. 2. — С. 113–116.
8. *Воюцкий С. С.* Курс коллоидной химии. — М.: Химия, 1975. — 511 с.
9. *Таныгина Е. Д., Попова Г. А.* — В кн.: Проблемы коррозии и защиты металлов. — Тамбов: Изд-во Першина Р. В., 2007. — С. 238–247.
10. *Вигдорович В. И., Петрова О. С., Таныгина Е. Д.* — Химия и химическая технология. — 2004. — Т. 47. — Вып. 3. — С. 14–20.
11. *Brzezinski S., Malinowska G., Nowak T. et al.* — Fibres & Textiles in Eastern Europe. — 2005. — V. 13. — № 6. — P. 54.
12. *Чикин Г. А., Мяжкой О. Н.* Ионообменные методы очистки веществ. — Воронеж: Изд-во Воронежского университета, 1984. — 370 с.
13. *Сумм Б. Д., Горюнов Ю. В.* Физико-химические основы смачивания и растекания. — М., 1976. — 231 с.
14. *Фридрихсберг Д. А.* Курс коллоидной химии. — СПб.: Химия, 1995. — 399 с.
15. *Кестинг Р. Е.* Синтетические полимерные мембраны. — М.: Химия, 1991. — 336 с.
16. *Шехтер Ю. Н., Школьников В. М., Богданова Т. И. и др.* Рабоче-консервационные смазочные материалы. — М.: Химия, 1979. — 256 с.
17. *Духин С. С.* Электропроводность и электрокинетические свойства дисперсных систем. — Киев: Наукова думка, 1975. — 242 с.

Вниманию авторов!

Требования к оформлению и представлению материалов для публикации

1. К статье должен быть приложен реферат (не более 10 строк).
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 с помощью электронной почты. 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 виде (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.

Г. Н. Кишкилев, В. А. Астафьев, А. В. Исаев, М. И. Фахрутдинов
ФАУ «25 ГосНИИ химмотологии Минобороны России»

Оценка термоокислительной стабильности реактивных топлив в условиях двухфазной замкнутой системы

Исследованы процессы окисления и осадкообразования в реактивных топливах в условиях прибора ТСРТ-2. Предложены новые условия оценки статическим методом термоокислительной стабильности реактивных топлив.

Оценку термоокислительной стабильности (ТОС) реактивных топлив в нашей стране проводят, испытывая их в статических условиях в приборе ТСРТ-2 (ГОСТ 11802) и в динамических условиях на установках ДТС-1 (ГОСТ 17751) и ДТС-2М (квалификационный метод) [1]. Проводимые испытания показывают, что для ряда образцов топлив результаты оценки ТОС в статических и динамических условиях не всегда однозначны [2]. Так, до 50% образцов топлив марки ТС-1, выработанных отечественной промышленностью с 2004 по 2008 г., по результатам испытаний в статических условиях могут быть отнесены к термостабильным, поскольку значение оцениваемого показателя — концентрации осадка не превышает $6 \text{ мг}/100 \text{ см}^3$. Однако эти же образцы по результатам испытания в динамических условиях на установке ДТС-2М находятся по ТОС на уровне топлив общего назначения.

Оценка физико-химических свойств выше указанных образцов и условий проведения испытаний по методу ГОСТ 11802 показала, что количество образующегося осадка зависит от коррозионной агрессивности топлива по отношению к меди, обусловленной содержанием в топливе соединений меркаптановой серы. Без

применения медной пластины при температуре 150°C осадок в топливе не образуется.

Методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии установлено, что осадок, образующийся в условиях испытания по ГОСТ 11802, содержит до 7% меди. Следовательно, в этих условиях оценивается осадок, образовавшийся как в результате термоокислительных превращений, так и в результате коррозионного разрушения меди, что обуславливает неадекватность оценки ТОС топлив.

Таким образом, неоднозначность оценки ТОС топлив статическим и динамическим методами может быть связана с использованием медной пластины в условиях статического метода. Кроме того, одной из причин неоднозначности результатов оценки ТОС топлив может быть низкая температура (150°C) испытания статическим методом. При такой температуре, по-видимому, часть соединений остается стабильной и не участвует в образовании твердой фазы.

В целях совершенствования статического метода были проведены исследования процессов окисления реактивных топлив и образования в них осадка в условиях двухфазной замкнутой системы прибора ТСРТ-2 без применения медной пластины.

Результаты исследований влияния температуры испытания на образование осадка в топливе ТС-1 при отношении объемов V_T жидкой (топлива) и V_B газовой (воздуха) фаз 1:4 приведены на рис. 1. Как видно, максимальное количество осадка образуется при температуре 190°C .

При исследовании влияния отношения V_T/V_B на образование в топливе ТС-1 осадка при температуре 190°C установлено (рис. 2), что максимальное количество осадка в топливе ТС-1 образуется при $V_T/V_B = 1:9$. Наличие такого максимума объясняется, по-видимому, оптимальным в данных условиях соотношением между количествами в топливе соединений, способных окислиться и

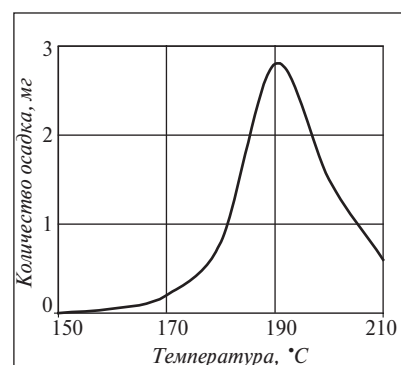
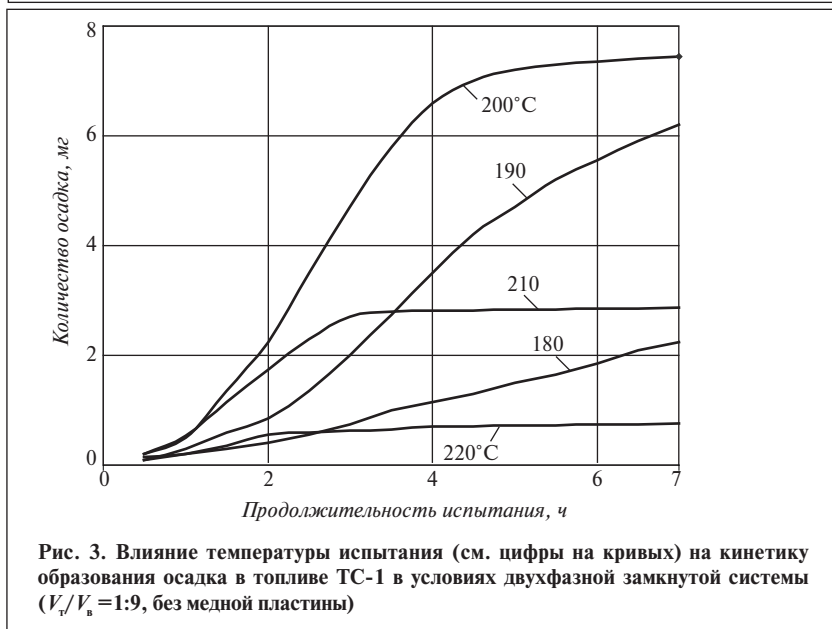
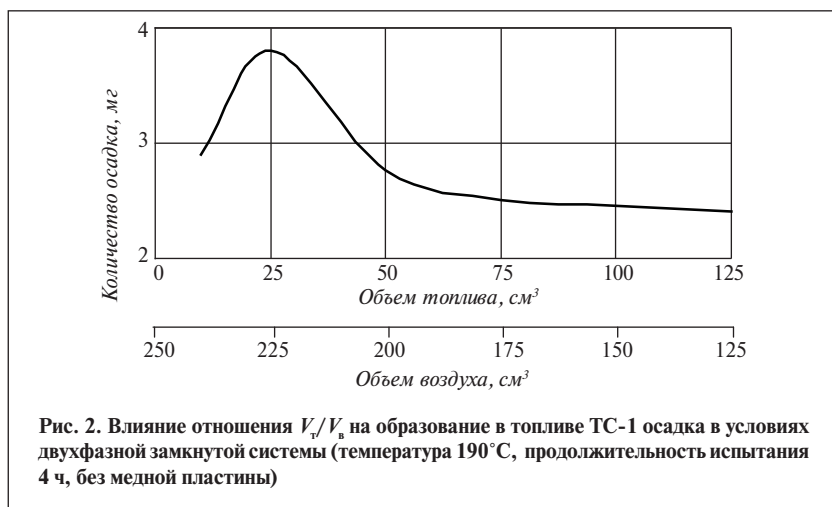


Рис. 1. Влияние температуры испытания на количество образующегося в топливе ТС-1 осадка в условиях двухфазной замкнутой системы ($V_T/V_B = 1:4$, продолжительность испытания 4 ч, без медной пластины)



уплотниться до нерастворимых, и кислорода, необходимого и достаточного для этого процесса.

Результаты исследования кинетики образования осадка в топливе ТС-1 при различной температуре испытаний и отношении $V_v/V_b = 1:9$ (рис. 3) свидетельствуют о том, что при этом отношении максимальное количество осадка в топливе ТС-1 образуется при температуре 200°C. Оптимальная продолжительность испытаний в этом случае составляет 4 ч. Дальнейшее увеличение температуры испытаний приводит к уменьшению образования осадка.

В работах разных исследователей уменьшение осадкообразова-

ния при повышении температуры испытаний объясняется различными причинами:

- растворением или диспергированием ранее образовавшихся осадков [3];
- термическим распадом образовавшихся осадков [4];
- образованием «паровой подушки», в результате действия которой кислород оттесняется от границы раздела фаз [5];
- повышением скорости взаимодействия паров топлива с кислородом; расходование кислорода на окисление паров приводит к недостатку кислорода для окисления жидкой фазы топлива, где и образуется основное количество

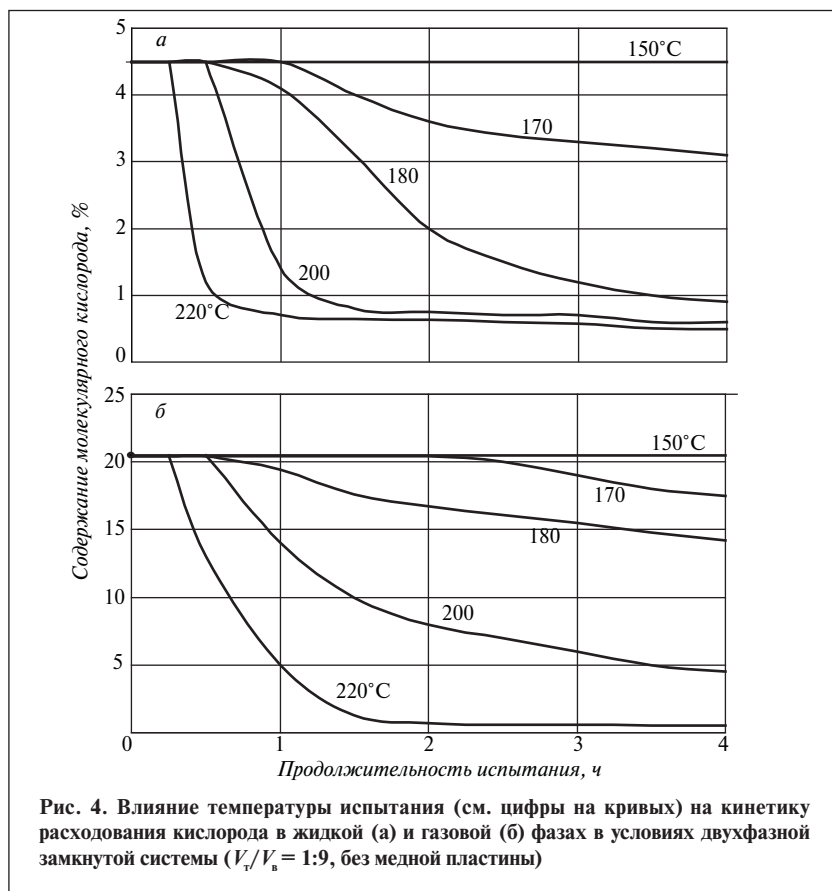
высокомолекулярных продуктов окисления [6].

На наш взгляд, причину уменьшения осадкообразования более верно объясняет последнее предположение. Для его уточнения нами исследовано влияние температуры на кинетику расходования кислорода в жидкой (рис. 4, а) и паровой (рис. 4, б) фазах топлива ТС-1, а также на кинетику образования в топливе кислых соединений (рис. 5, а) и фактических смол (рис. 5, б).

Данные рис. 4, а и б свидетельствуют о том, что топливо ТС-1 при температуре 150°C практически не окисляется в течение 4 ч. Это же подтверждают и результаты, представленные на рис. 5, а и б.

С повышением температуры испытаний до 200°C скорость окисления топлива в жидкой и паровой фазах возрастает, при этом кислород, находящийся в паровой фазе, расходуется преимущественно на окисление жидкой фазы топлива, что подтверждается данными о росте кислотности топлива и образовании в нем фактических смол. При повышении температуры испытаний до 220°C окисление как жидкой, так и паровой фаз топлива происходит крайне интенсивно: кислород в двухфазной замкнутой системе полностью расходуется за 1,5 ч испытаний. По истечении 3–4 ч испытаний при этой температуре кислотность и содержание фактических смол в топливе меньше, чем при температуре 200°C, что объясняется расходованием части кислорода на окисление топлива в паровой фазе.

Однако расходование кислорода на окисление паровой фазы топлива, по-видимому, не следует считать лимитирующим фактором при образовании осадка. Как известно, образование в топливе твердой фазы — длительный многостадийный процесс, на каж-



дой стадии которого необходимо присутствие кислорода [7].

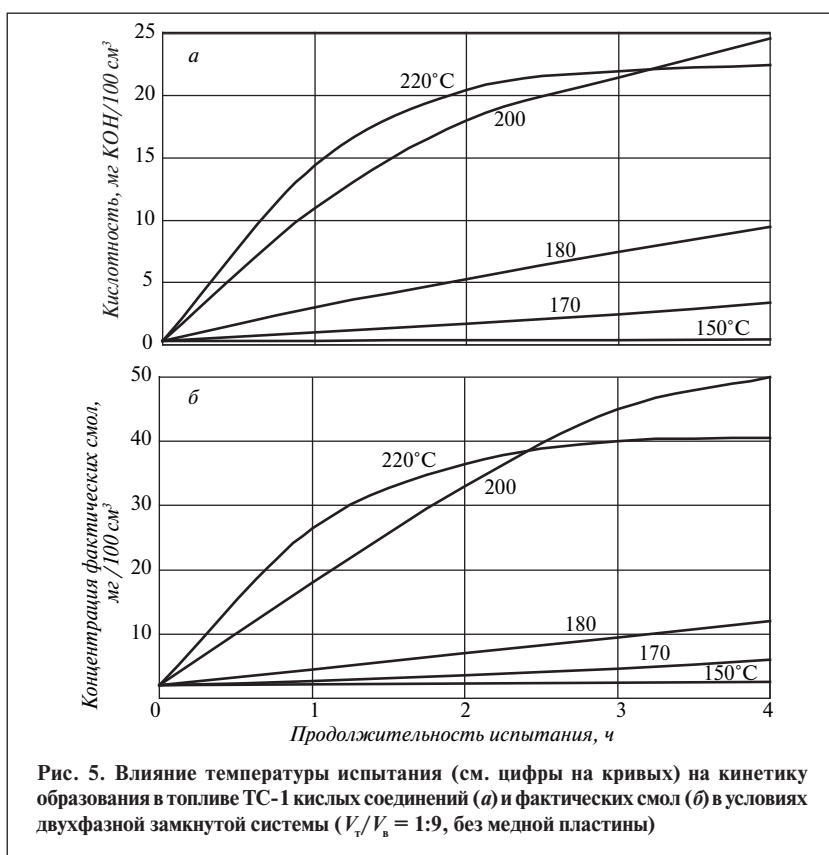
Проведенные нами исследования показали, что при температурах выше 200°C кислород, находящийся как в жидкой, так и в газовой фазе, в результате интенсивных окислительных превращений практически полностью расходуется на стадиях образования в топливе кислых соединений и растворимых смол. Это приводит к его недостатку на последующих стадиях образования твердой фазы, что в условиях замкнутой системы ведет к снижению количества образующихся в топливе нерастворимых соединений.

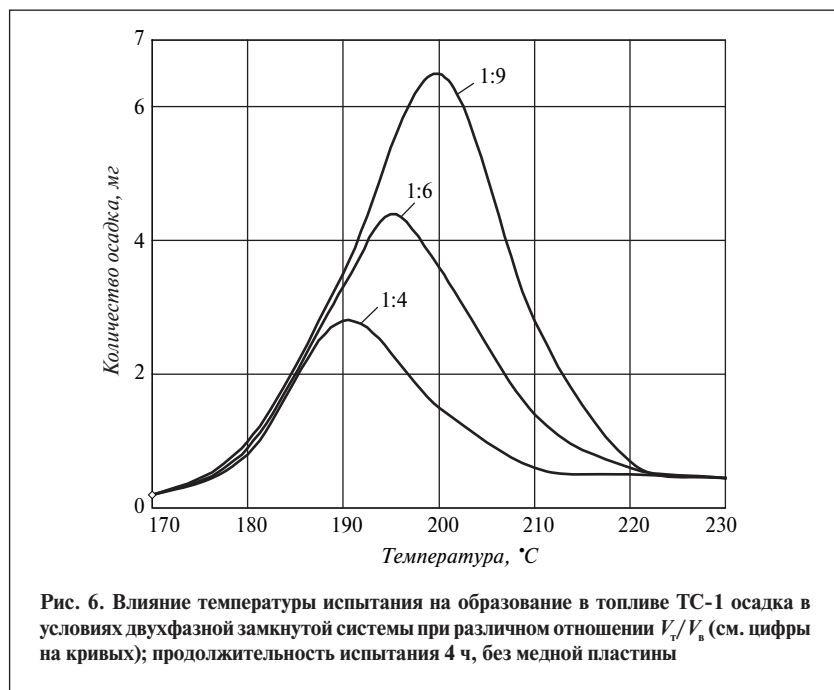
В работах [3–6] при испытании реактивных топлив отмечается максимальное осадкообразование при температурах 150–160°C. Однако наличие такого максимума, на наш взгляд, характерно только для испытаний в условиях метода ГОСТ 11802 (в присутствии медной пластины

и при отношении $V_T/V_B = 1:4$). На рис. 6 приведены результаты исследований влияния температуры испытаний на образование осадка при разных отношениях объемов жидкой и газовой фаз в реакционной емкости прибора ТСРТ-2. Как видно, с увеличением отношения V_T/V_B от 1:4 до 1:9 максимум осадкообразования смещается в сторону более высоких температур.

Таким образом, из результатов исследований следует, что температура максимального осадкообразования в условиях двухфазной замкнутой системы не является постоянной величиной. Она зависит от начального содержания кислорода в реакционной емкости и интенсивности его расходования на окисление жидкой и паровой фаз топлива. При $V_T/V_B = 1:9$ температура максимального осадкообразования составляет 200°C.

В результате исследований уточнен механизм образования





в топливе нерастворимых соединений, на основании которого предложено оценку ТОС топлив в приборе ТСРТ-2 проводить в течение 4 ч при температуре 200°С и отношении объемов жидкой и газовой фаз, равном 1:9.

Предварительная оценка статических характеристик предлагаемых условий испытания показала, что сходимость результатов оценки ТОС в этих условиях для топлив марки ТС-1 в среднем на 20% выше, чем в стандартных условиях (ГОСТ 11802), а для термостабильных топлив она находится приблизительно на одном уровне.

Для определения возможности дифференциации топлив по их

Номер образца топлива	Реактивное топливо	Метод оценки термоокислительной стабильности топлива						
		в статических условиях по ГОСТ 11802		в приборе ТСРТ-2 при 200°С и $V_{г}/V_{в} = 1:9$		в динамических условиях на установке ДТС-2М		
		концентрация осадка, мг/100 см ³	концентрация нерастворимых смол, мг/100 см ³	концентрация осадка, мг/100 см ³	концентрация нерастворимых смол, мг/100 см ³	температура начала образования отложений, °С	индекс термостабильности, усл.ед.	скорость забивки контрольного фильтра, Па/мин
ТС-1								
1	Сургутского ЗСК	2,2	0	24,2	5,4	88	2,5	0
2	То же после хранения в течение 5 лет	3,2	0	22,2	4,4	108	2,2	0
3	Комсомольского НПЗ	3,2	0	23,4	4,8	87	2,1	0
4	Павлодарского НПЗ	3,4	0	20,2	4,0	93	2,1	0
5	Марийского НПЗ	3,6	0	23,2	4,6	85	2,2	0
6	Когалымского НПЗ	5,8	0	26,2	5,2	87	3,1	0
7	Рязанской НПК	7,8	0	16,4	3,2	102	1,8	0
8	Нижегородского НПЗ	10,1	0	20,0	4,0	91	2,2	0
9	Московского НПЗ	10,7	0	21,4	4,6	90	2,3	0
10	Ярославского НПЗ	13,1	0	24,2	5,2	87	2,6	0
РТ								
11	Сызранского НПЗ	2,3	0	4,0	0	160	0,5	0
12	Когалымского НПЗ	3,2	0	2,2	0	168	0,3	0
13	Т-6 после хранения в течение 10 лет	4,2	0	4,6	0	151	0,3	0

Примечания: 1. Норма концентрации осадка по ГОСТ 10227 для ТС-1 — не более 18 мг/100 см³, для РТ и Т-6 — не более 6 мг/100 см³. 2. Для топлива ТС-1 определение концентрации нерастворимых смол не предусмотрено и проведено в соответствии с требованиями к топливу РТ.

ТОС уточненным методом были исследованы 13 образцов реактивных топлив статическим методом в стандартных (ГОСТ 11802) и предлагаемых условиях, а также динамическим методом на установке ДТС-2М. Из представленных в **таблице** результатов видно, что образцы 1–6 топлива ТС-1 по показателям ТОС, оцениваемой по ГОСТ 11802, удовлетворяют требованиям, предъявляемым к

термостабильным топливам, т. е. могут быть идентифицированы как термостабильные. Однако оценка их ТОС статическим методом в предлагаемых условиях однозначно показывает, что эти образцы не являются термостабильными.

Результаты испытаний всех 13 образцов топлив уточненным статическим методом коррелируют с результатами оценки их

ТОС в динамических условиях на установке ДТС-2М. В то же время корреляция между результатами оценки ТОС топлив по ГОСТ 11802 и на установке ДТС-2М отсутствует.

Таким образом, уточненный статический метод, так же как и динамический метод на установке ДТС-2М, позволяет достоверно дифференцировать топлива по уровню ТОС на две группы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Саблина З. А., Широкова Г. Б., Ермакова Т. И.* Лабораторные методы оценки свойств моторных и реактивных топлив. — М.: Химия, 1978. — С. 94–111.
2. *Астафьев В. А., Исаев А. В., Козина Л. Н.* — Труды 25 ГосНИИ МО РФ. — 2002. — Вып. 52. — С. 186–193.
3. *Саблина З. А., Гуреев А. А.* — ХТТМ. — 1959. — № 2. — С. 17–20.
4. *Терещенко Е. Р., Тарарышкин М. Е.* Химия сераорганических соединений, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах. Т. V — М.: Гостоптехиздат, 1963. — С. 44–48.
5. *Чертков Я. Б.* — ХТТМ. — 1959. — № 9. — С. 21–23.
6. *Мальцев В. В., Астафьев В. А.* — Там же. — 1980. — № 12. — С. 25–27.
7. *Большаков Г. Ф.* Образование гетерогенной системы при окислении углеводородных топлив. — Новосибирск: Наука, 1990. — 248 с.

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 отводится природным и синтетическим формам свободного углерода. Приводятся механизмы химических превращений углеводородов в технологиях их переработки.

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

НЕФТИ И ГАЗОВЫЕ КОНДЕНСАТЫ РОССИИ

Том 1. Нефти Европейской части и газовые конденсаты России

Том 2. Нефти Западной и Восточной Сибири и Дальнего Востока

В справочнике представлены накопленные данные ВНИИ НП о свойствах нефтей и газовых конденсатов Российской Федерации, открытых и исследованных в последние десятилетия.

В первом томе представлены характеристики 75 нефтей Европейской части России, включая шельфы Балтийского, Баренцева и Карского морей, а также характеристики 22 газовых конденсатов РФ.

Во втором томе представлены характеристики нефтей Западной и Восточной Сибири и Дальнего Востока, а также товарных смесей нефтей РФ (76 наименований).

Том 1. М.: Издательство «Техника», 2000. — 192 с.

Том 2. М.: Издательство «Техника», 2002. — 160 с.

Ю. М. Цодиков, Н. В. Мостовой, В. С. Едигарова

Институт проблем управления РАН,
ЗАО «Хоневелл», ОАО «Московский НПЗ»

Расчет вязкости топочного мазута в моделях оптимального планирования

Предложена методика расчета кинематической вязкости товарного мазута при 100°C по индексам смешения с учетом эквивалентной кинематической вязкости гудрона, представляющей собой произведение кинематической вязкости последнего при 100°C на некоторый коэффициент, определенный на основе фактических данных.

Показана удовлетворительная сходимость результатов расчета с фактическими данными

Определение вязкости мазута — важная задача в практической работе нефтеперерабатывающих предприятий. Увеличение глубины переработки нефти приводит к повышению вязкости остатка вакуумной перегонки мазута — гудрона. Поскольку гудрон является основным компонентом товарных мазутов, для достижения требуемых показателей качества последних, в частности вязкости, его необходимо разбавлять ценными маловязкими нефтепродуктами, такими как фракции дизельного топлива, вакуумный газойль, легкие газойли вторичных процессов и др.

В процессе текущей работы предприятия и при планировании его работы на более длительный период корректное определение вязкости мазута способствует минимизации расхода этих ценных продуктов и значительной экономии средств.

Обычно в практике предприятий, научно-исследовательских институтов и организаций, а также в моделях оптимального планирования кинематическую вязкость смесей, в том числе мазута, рассчитывают при заданной температуре с помощью индексов смешения. Для этого необходимо знать кинематическую вязкость каждого компонента смеси при данной температуре.

Определение кинематической вязкости разбавителей в составе товарного мазута не вызывает трудностей, однако прямое определение кинематической вязкости гудрона вследствие его высокой вязкости затруднено. Вязкость гудрона измеряют по специальной методике, применяемой для измерения вязкости битума. Полученное значение, выраженное в специальных единицах — секундах (с), для дальнейшего расчета кинематической вязкости мазута необходимо преобразовать в мм²/с.

Цель данной работы — определение метода пересчета условной вязкости гудрона в с в кинематическую вязкость в мм²/с, а также проверка корректности методики расчета кинематической вязкости мазута с помощью индексов смешения, которая используется в моделях оптимального планирования.

Предварительно были проанализированы статистические данные Московского НПЗ по месяцам за 2006–2007 гг. о расчетных и фактических значениях вязкости и рецептуре производимого на предприятии товарного мазута, а также о качестве компонентов смешения. Сопоставлены рассчитанные и определенные в лаборатории значения вязкости специально приготовленных смесей — мазутов,

а также эффективность различных разбавителей гудрона.

Расчет кинематической вязкости смесей по индексам смешения. Предполагается, что значения вязкости всех компонентов при заданной температуре известны.

В соответствии с этой методикой сначала рассчитывают индексы вязкости для каждого компонента, а затем на их основе по линейной зависимости — индекс смешения смеси, по которому определяют вязкость смеси [1].

Индекс I_i вязкости i -го компонента определяют по формуле

$$I_i = a_0 - \lg \lg v_i + 0,8, \quad (1)$$

где $a_0 = 41,10743$, $a_1 = 49,08258$ — коэффициенты; v_i — вязкость компонента, мм²/с.

Индекс $I_{\text{см}}$ вязкости смеси находят по формуле

$$I_{\text{см}} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i I_i}{\sum_{i=1}^n x_i}, \quad (2)$$

где x_i — количество i -го компонента в единицах объема; $\sum_{i=1}^n x_i$ — количество смеси.

Кинематическую вязкость $v_{\text{см}}$ смеси рассчитывают по индексу $I_{\text{см}}$:

$$v_{\text{см}} = 10^n - 0,8, \quad (3)$$

где $n = 10^{(a_0 - I_{\text{см}})/a_1}$.

Коэффициенты a_0 и a_1 , хотя их значения и не влияют на результат расчета вязкости $v_{\text{см}}$ смеси, ис-

пользуют при анализе влияния погрешности измерения вязкости компонента на относительную погрешность расчета вязкости смеси.

Формулы (1)–(3) используют также для расчета вязкости смесей, когда количество компонентов выражено в единицах массы [2].

Для расчета кинематической вязкости мазута в соответствии с данной методикой необходимо на основе экспериментально найденной условной вязкости гудрона в с определить кинематическую вязкость последнего в мм²/с. Ниже приведена методика этих расчетов.

Пересчет условной вязкости гудрона в с в кинематическую. Поскольку непосредственно определение кинематической вязкости гудрона затруднено, на Московском НПЗ сначала в лаборатории определяют его условную вязкость с помощью прибора для определения условной вязкости битума при температуре 80 °С, выражаемой в с (обозначим ее как ВУБ80). Затем найденное значение пересчитывают с помощью графика, приведенного в работе [3], в условную вязкость гудрона при 80 °С в °ВУ (обозначим как ВУ80). Этот график в диапазоне значений ВУБ80 от 40 до 70 с хорошо аппроксимируется линейной зависимостью:

$$\text{ВУ80} = 3,2 \text{ ВУБ80}. \quad (4)$$

Найдя значение ВУ80, определяют кинематическую вязкость ν_{80} гудрона при 80 °С по формуле

$$\nu_{80} = 7,41 \text{ ВУ80}. \quad (5)$$

(Эта формула приведена в приложении к ГОСТ 33–82 «Метод определения кинематической и расчет динамической вязкости».)

В настоящее время на НПЗ вязкость товарного мазута требуется определять при температуре 100 °С, поэтому полученное зна-

чение вязкости гудрона при 80 °С (ν_{80}) необходимо преобразовать в вязкость при 100 °С (ν_{100}). Это преобразование проводим с использованием диаграммы фирмы «Shell» для котельных топлив, которая в диапазоне значений вязкости ν_{80} гудрона от 900 до 1700 мм²/с аппроксимируется уравнением

$$\nu_{100} = 120 + 0,2\nu_{80}. \quad (6)$$

Подставив в формулу (6) формулы (5) и (4) для определения ν_{80} и ВУ80, получим

$$\nu_{100} = 120 + 4,7424 \text{ ВУБ80}. \quad (7)$$

Эта формула использована нами для пересчета ВУБ80, определенной в лаборатории, в кинематическую вязкость при 100 °С, требуемую для расчетов.

Корректировка расчетного определения вязкости товарного мазута. При расчете вязкости смесей, один из компонентов которой значительно отличается по вязкости от других компонентов, значительно возрастает погрешность расчета по индексам смешения, т. е. по формулам (1)–(3). В нашем случае таким компонентом является гудрон, вязкость которого многократно превышает вязкость других компонентов мазута.

Для адаптации формул (1)–(3) для нашего случая предлагаем индекс I_r вязкости гудрона определять с учетом некоторого корректирующего коэффициента по следующей формуле:

$$I_r = a_0 - a_1 \lg \lg(k_1 \nu_1 + 0,8),$$

где k_1 — корректирующий коэффициент; ν_1 — вязкость гудрона, мм²/с.

Коэффициент k_1 определяем по данным лабораторных измерений вязкости смеси гудрона с различными разбавителями, которые могут быть использованы в условиях завода. Величина $k_1 \nu_1$ будет эквивалентной вязкостью гудрона при разбавлении.

Эквивалентная вязкость гудрона может быть рассчитана по вязкости разбавленного гудрона с помощью формул (1)–(3). Подобный расчет проводят на некоторых НПЗ при разработке месячных планов производства.

В таблице приведены данные о количестве различных разбавителей гудрона, используемых при производстве топчного мазута, которое требуется для доведения вязкости гудрона до вязкости мазута (6,6 °ВУ). Значения вязкости разбавителя и мазута измеряли экспериментально. На основе этих данных рассчитывали эквивалентную кинематическую вязкость $k_1 \nu_1$ гудрона, а затем определяли коэффициент k_1 для каждой двухкомпонентной смеси гудрона с разбавителем в результате приближенного решения уравнения

$$x_1 \lg \lg(k_1 \nu_1 + 0,8) + x_2 \lg \lg(k_2 \nu_2 + 0,8) = \lg \lg(\nu_{\text{см}} + 0,8),$$

где ν_1 , ν_2 и $\nu_{\text{см}}$ — вязкость соответственно гудрона, разбавителя и их смеси, мм²/с; x_1 , x_2 — количество соответственно гудрона и разбавителя; $k_2 = 1$.

Результаты расчета k_1 для нескольких смесей гудрона и разбавителя приведены в таблице. Для смесей гудрона с дизельным топливом и легким газойлем (фракцией 195–270 °С) каталитического крекинга получены значения $k_1 = 0,62–0,7$, для его смеси с вакуумным газойлем — значение $k_1 = 0,8$.

Таким образом, среднее значение коэффициента k_1 для разных смесей равно 0,68. При его определении не учитывали значение, полученное при использовании в качестве разбавителя такого тяжелого нефтепродукта, как фракция 270–420 °С, поскольку эта фракция в составе мазута обычно присутствует в таком количестве, которое не может существенно повлиять на разбавление гудрона.

Разбавитель	Содержание в смеси с гудроном*, % мас.	Вязкость			Коэффициент k_1 эквивалентной вязкости гудрона
		разбавителя при 20°C, мм ² /с	смеси гудрона с разбавителем при 100°C, мм ² /с	топочного мазута при 100°C, °ВУ	
С установки ЭЛОУ-АВТ-6					
фракция, °С					
240–350	18,5	5,73	1,4	6,6	0,68
290–350	18,0	5,69	1,4	6,6	0,64
до 350	20,0	7,34	1,7	6,7	0,70
вакуумный газойль	36,0	1,5 ^{2*}	6,2	6,6	0,81
С установки АВТ-3:	2,25	12,5	2,4	6,5	0,65
фракция до 350°C					
С установки каталитического крекинга Г 43-107:					
фракция, °С					
195–270	17,0	4,3	1,3	6,5	0,62
270–420	26,5	1,1 ^{2*}	2,0	6,6	1,38

* Вязкость гудрона: ВУБ80 = 57 с, $\nu_{100} = 390$ мм²/с.
^{2*} Значения условной вязкости при 100°C в °ВУ.

Следовательно, применение эквивалентной кинематической вязкости смешения гудрона обеспечивает достаточно высокую точность определения вязкости товарных мазутов с помощью методики расчета вязкости по индексам смешения.

Описанная методика расчета вязкости мазута по индексам смешения с учетом коэффициента эквивалентной вязкости гудрона

была проверена путем сравнения расчетной среднемесячной вязкости мазута среднемесячного состава с фактической среднемесячной вязкостью товарного мазута. В расчете использовали среднемесячные показатели качества компонентов. Среднеквадратичное отклонение расчетной вязкости от фактической составило 5,9%.

Кроме того, для проверки точности предложенной методики

была проведена серия экспериментов с контрольными смесями, приготовленными в соответствии с расчетной плановой рецептурой мазута. Вязкость каждой смеси измеряли в лаборатории и сравнивали с ее расчетными значениями для той же смеси. И в этом случае среднеквадратичное отклонение расчетного значения от измеренного было равно ~5,9%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Maxwell J. B. Data Book on Hydrocarbons. — N. Y.: Kriger Pub. Co., 1977 (1-е изд. 1950 г.). — P. 259.
2. Maples C. T. Petroleum Refinery Process Economics. — Tulsa: PennWell, 1993. — P. 271.
3. Мусаев З. З. — Нефтепереработка и нефтехимия. — 1989. — №8. — С. 8–9.

Вниманию специалистов!

Е. А. Мазлова, Л. Б. Шагарова

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ В НЕФТЕГАЗОВОМ КОМПЛЕКСЕ

Книга посвящена экологически обоснованным решениям при проектировании, строительстве и эксплуатации объектов нефтегазового комплекса с использованием специальной методики комплексной оценки.

Предназначена для работников научных и проектных институтов, сотрудников органов государственной экспертизы, контроля, аудита, студентов вузов.

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

А. И. Нестеренко, Ю. С. Берлизов, Ю. Ю. Берлизова

Украинский государственный химико-технологический университет (г. Днепропетровск),
 ЗАО «Угледоброд» (г. Днепропетровск)

Расчет средневзвешенного числа циклов кавитационной интенсификации крекинга нефтяного сырья

Выведены формулы для расчета средневзвешенного числа циклов предварительной кавитационной обработки нефтяного сырья.

Показано, что в зависимости от периода цикла, объема циркуляционной емкости и соотношения объемных расходов сырья среднее число кавитационных циклов воздействия на сырье можно регулировать в широких пределах — до нескольких сотен циклов. На основании этого сделан оптимистический прогноз о возможности увеличения глубины переработки нефти на 20–30% путем интенсификации процесса крекинга с помощью кавитационного воздействия.

В работе [1] показана принципиальная возможность использования явления гидродинамической кавитации для интенсификации крекинга углеводородов нефти. Экономическая целесообразность этого нетрадиционного метода углубления переработки нефтяного сырья становится реальной при выполнении двух основных условий:

- получении максимально возможной объемной доли (как можно меньших по размеру) кавитационных пузырьков;
- организации многоциклового кавитационной обработки углеводородов нефти.

Настоящая статья посвящена вопросам организации и учета многоциклового кавитационного воздействия на нефтяное сырье.

При проведении различных экспериментов, а также в производственной практике технологический процесс организуют таким образом, чтобы часть сырья, прошедшая основной аппарат, возвращалась в сырьевую емкость, а часть выводилась из цикла и поступала в следующие аппараты. При этом объем сырья в емкости либо уменьшается со временем, либо остается неизменным в результате непрерывной

подпитки ее сырьем. Рассмотрим оба случая.

Определение средневзвешенного числа циклов кавитационного воздействия при уменьшении со временем объема сырья в емкости

Из сырьевой емкости (рис. 1) сырье с объемным расходом $Q = \text{const}$ прокачивается насосом через кавитатор, в котором генерируется гидродинамическая кавитация. На выходе из кавитатора статическое давление резко падает и пузырьки быстро схлопываются — кавитационный цикл завершается. Далее меньшая часть сырья, с объемным расходом $Q_1 = \text{const}$, направляется на нагревание в электропечь. Большая же часть, с объемным

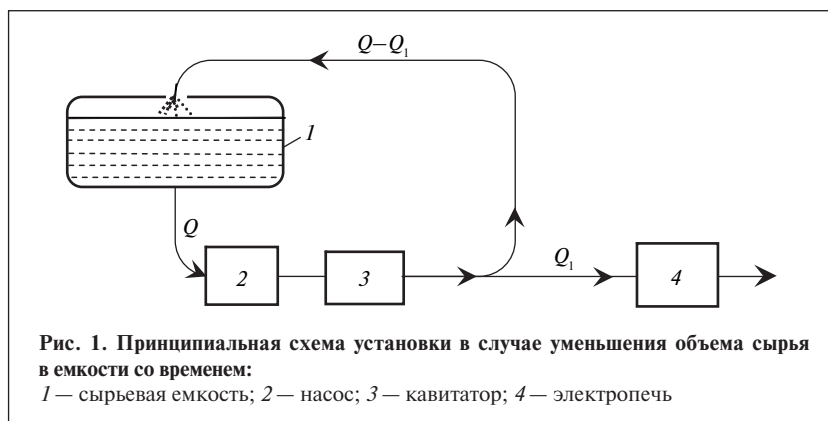
расходом $Q - Q_1$, возвращается в сырьевую емкость — цикл полностью завершен. Таким образом, большая часть сырья многократно циркулирует по замкнутому контуру, подвергаясь в каждом цикле кавитационному воздействию.

Пусть начальный объем находящегося в емкости сырья равен V_0 , а конечный — V_k . Тогда максимальное время эксперимента

$$t_{\max} = \frac{V_0 - V_k}{Q_1}. \quad (1)$$

При этом конечный объем сырья может принимать и нулевое значение, т. е. $V_k = 0$.

Периодом цикла T будем называть время перекачивания всего объема сырья, находящегося в емкости в данный момент времени t . Очевидно, что в процессе



работы объем V сырья, находящегося в емкости, со временем будет уменьшаться: $V(t) = V_0 - Q_1 t$. Следовательно, периоды последующих циклов также будут уменьшаться, что необходимо учитывать.

Текущее время t работы определяется как сумма цикловых периодов:

$$t = T_1 + T_2 + T_3 + \dots = \sum_{i=1}^n T_i, \quad i = 1, 2, 3, \dots, \quad (2)$$

где T_1, T_2, \dots, T_i — период соответственно 1, 2, ..., i -го цикла.

Выведем формулу для определения периода i -го цикла. Период 1-го цикла

$$T_1 = V_0 / Q. \quad (3)$$

В конце этого цикла (к началу 2-го) объем сырья в емкости составит:

$$V = V_0 - Q_1 T_1.$$

Время, которое потребуется на его перекачивание, будет периодом 2-го цикла. С учетом выражения (3) период 2-го цикла определится как

$$T_2 = \frac{V_0 - Q_1 T_1}{Q} = \frac{V_0}{Q} \left(1 - \frac{Q_1}{Q}\right). \quad (4)$$

К началу 3-го цикла объем сырья в емкости составит

$$V = V_0 - Q_1(T_1 + T_2).$$

С учетом выражений (3) и (4) период 3-го цикла будет:

$$T_3 = \frac{V_0 - Q_1(T_1 + T_2)}{Q} = \frac{V_0}{Q} \left(1 - \frac{Q_1}{Q}\right)^2. \quad (5)$$

Из сравнения формул (3)–(5) для периода i -го цикла имеем:

$$T_i = \frac{V_0}{Q} \left(1 - \frac{Q_1}{Q}\right)^{i-1}. \quad (6)$$

Время, отсчитываемое от начала работы, согласно формулам (2) и (6), определяем как:

$$t = \sum_{i=1}^n T_i = \frac{V_0}{Q} \left(1 - \frac{Q_1}{Q}\right)^{i-1}, \quad i = 1, 2, 3, \dots, n. \quad (7)$$

Число n кавитационных циклов, которые прошло сырье, находящееся в данный момент времени t в емкости, может быть определено из трансцендентного уравнения (7). Для численного решения этого уравнения используем основные параметры реальной лабораторной установки: $V_0 = 500$ л/ч = $0,5$ м³, $Q = 5000$ л/ч = $1,39 \cdot 10^{-3}$ м³/с, $Q_1 = 50$ л/ч = $1,39 \cdot 10^{-5}$ м³/с.

Для данного примера область решения уравнения (7), согласно выражению (1), находится в интервале $0 < t < t_{\max}$, где

$$t_{\max} = \frac{V_0 - V_{\text{к}}}{Q_1} = \frac{500 - 0}{50} = 10 \text{ ч} = 36\,000 \text{ с}.$$

Для данного примера, согласно уравнению (7), можно записать:

$$t = \frac{500}{5000} \sum_{i=1}^n \left(1 - \frac{50}{5000}\right)^{i-1} = 0,1 \sum_{i=1}^n 0,99^{i-1} \text{ ч} = 6 \sum_{i=1}^n 0,99^{i-1} \text{ мин} = 360 \sum_{i=1}^n 0,99^{i-1} \text{ с}.$$

Численное решение уравнения (8) получено в виде:

$$t = 600 - 606,060606 \cdot 0,99^{n+1} \text{ мин} \quad (9)$$

График функции (9) приведен на рис. 2, из которого, например,

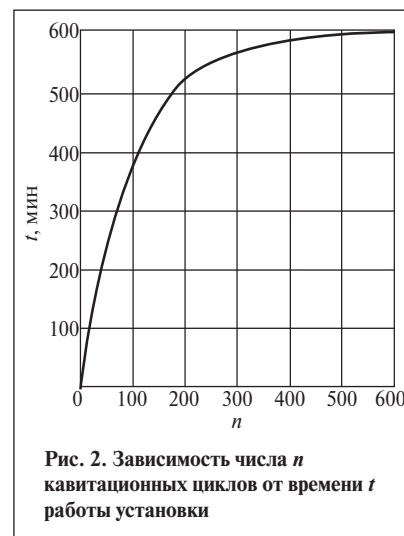


Рис. 2. Зависимость числа n кавитационных циклов от времени t работы установки

видно, что через $t = 240$ мин работы в емкости находится сырье, претерпевшее 50 кавитационных циклов, а через $t = 520$ мин — 200 кавитационных циклов.

Учитывая, что $Q_1 = \text{const}$, средневзвешенное число $\langle n \rangle$ кавитационных циклов для сырья, прошедшего через электропечь за время t , будет равно:

$$\langle n \rangle = 1 + n/2,$$

где n определяется из рис. 2 для каждого текущего момента времени t .

Определение средневзвешенного числа циклов кавитационного воздействия при пополнении емкости сырьем

Зададимся начальными условиями: объем сырья в циркуляционной емкости (рис. 3) неизменен: $V = \text{const}$; объемный

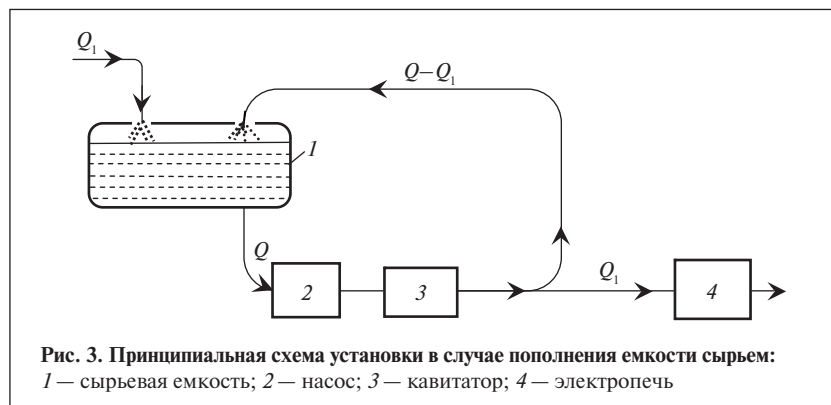


Рис. 3. Принципиальная схема установки в случае пополнения емкости сырьем: 1 — сырьевая емкость; 2 — насос; 3 — кавитатор; 4 — электропечь

расход сырья, проходящего через кавитатор, равен $Q = \text{const}$, поступающего в электропечь — $Q_1 = \text{const}$, возвращающегося в циркуляционную емкость — $Q - Q_1 = \text{const}$, пополняющего циркуляционную емкость извне — $Q_1 = \text{const}$.

Определим объем V_1 сырья, претерпевшего первый цикл кавитационного воздействия и возвращенного в циркуляционную емкость в конце 1-го цикла (на момент начала 2-го):

$$V_1 = \left(1 - \frac{Q_1}{Q}\right)V.$$

За время 1-го цикла извне в циркуляционную емкость было закачено в объеме V_0 сырье, которое не подвергалось кавитационному воздействию:

$$V_0 = \frac{Q_1}{Q}V.$$

В этом случае должен выполняться баланс объемов, т. е. в сумме эти объемы должны равняться объему циркуляционной емкости:

$$V_0 + V_1 = \frac{Q_1}{Q}V + \left(1 - \frac{Q_1}{Q}\right)V = V.$$

Баланс объемов к концу 2-го цикла будет:

$$V_0 = \frac{Q_1}{Q}V,$$

$$V_1 = \frac{Q_1}{Q}V \left(1 - \frac{Q_1}{Q}\right),$$

$$V_2 = \left[\left(1 - \frac{Q_1}{Q}\right)V\right] \left(1 - \frac{Q_1}{Q}\right) = V \left(1 - \frac{Q_1}{Q}\right)^2,$$

$$V_0 + V_1 + V_2 = \frac{Q_1}{Q}V + \frac{Q_1}{Q}V \left(1 - \frac{Q_1}{Q}\right) + V \left(1 - \frac{Q_1}{Q}\right)^2 = V,$$

здесь V_1, V_2 — объемы сырья, подвергнувшегося соответственно одному и двум циклам кавитационного воздействия.

Баланс объемов к концу 3-го цикла:

$$V_0 + V_1 + V_2 + V_3 = \frac{Q_1}{Q}V + \frac{Q_1}{Q}V \left(1 - \frac{Q_1}{Q}\right) + \frac{Q_1}{Q}V \left(1 - \frac{Q_1}{Q}\right)^2 + V \left(1 - \frac{Q_1}{Q}\right)^3 = V,$$

где $V_3 = V \left(1 - \frac{Q_1}{Q}\right)^3$ — объем, забираемый в циркуляционной емкости сырьем, прошедшим три цикла кавитационной обработки.

Найдем баланс объемов при установившемся режиме работы к концу n -го цикла. Для этого введем понятие объемной доли ω_i сырья, прошедшего на данный момент i циклов кавитационной обработки:

$$\omega_i = V_i/V, \quad i = 0, 1, 2, \dots, n.$$

Тогда объемные доли сырья, находящегося в данный момент времени в циркуляционной емкости и претерпевшего $i = 0, 1, 2, \dots, n$ циклов кавитационной обработки, будут:

$$\omega_0 = \frac{Q_1}{Q};$$

$$\omega_1 = \frac{Q_1}{Q} \left(1 - \frac{Q_1}{Q}\right);$$

.....

$$\omega_i = \frac{Q_1}{Q} \left(1 - \frac{Q_1}{Q}\right)^i;$$

.....

$$\omega_n = \frac{Q_1}{Q} \left(1 - \frac{Q_1}{Q}\right)^n.$$

Очевидно, что сумма объемных долей должна равняться единице:

$$\frac{Q_1}{Q} \sum_{i=0}^{n-1} \left(1 - \frac{Q_1}{Q}\right)^i + \left(1 - \frac{Q_1}{Q}\right)^n = 1.$$

Определим средневзвешенное число $\langle n \rangle$ циклов для сырья, находящегося в циркуляционной емкости при установившемся режиме работы:

$$\langle n \rangle = \frac{\sum_{i=0}^n i N_i}{N} = \sum_{i=0}^n i \frac{N_i}{N} = \sum_{i=0}^n i \omega_i,$$

где N — масса сырья, находящегося в циркуляционной емкости; N_i — масса сырья, прошедшего i кавитационных циклов обработки и находящегося в циркуляционной емкости в данный момент времени.

Конечное число циклов n_k , которые претерпело сырье, будет равно:

$$n_k = \langle n \rangle + 1 = 1 + \sum_{i=0}^n i \omega_i = 1 + \sum_{i=0}^n i \frac{Q_1}{Q} \left(1 - \frac{Q_1}{Q}\right)^i. \quad (10)$$

С учетом принятых ранее начальных условий уравнение (10) запишем в виде:

$$n_k = 1 + \sum_{i=0}^n i \cdot 0,01 \cdot 0,99^i. \quad (11)$$

Решение уравнения (11) численным методом имеет вид:

$$n_k = 100 - (n + 1) 0,99^{n+1} - 99 \cdot 0,99^{n+1}. \quad (12)$$

График функции (12) приведен на рис. 4. Как видно, для установившегося режима работы при принятых начальных условиях сырье в среднем претерпевает 100 циклов кавитационной обработки. Время выхода установки на установившийся режим можно считать равным 600 периодам цикла:

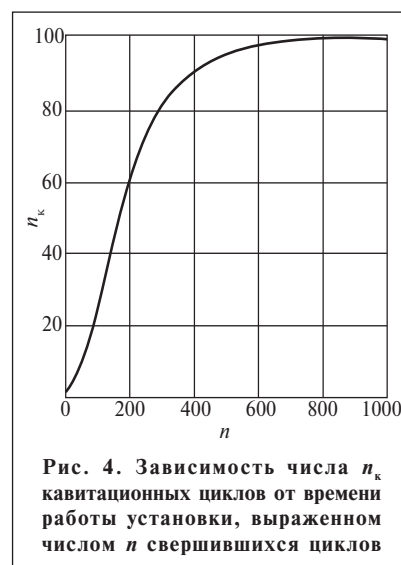
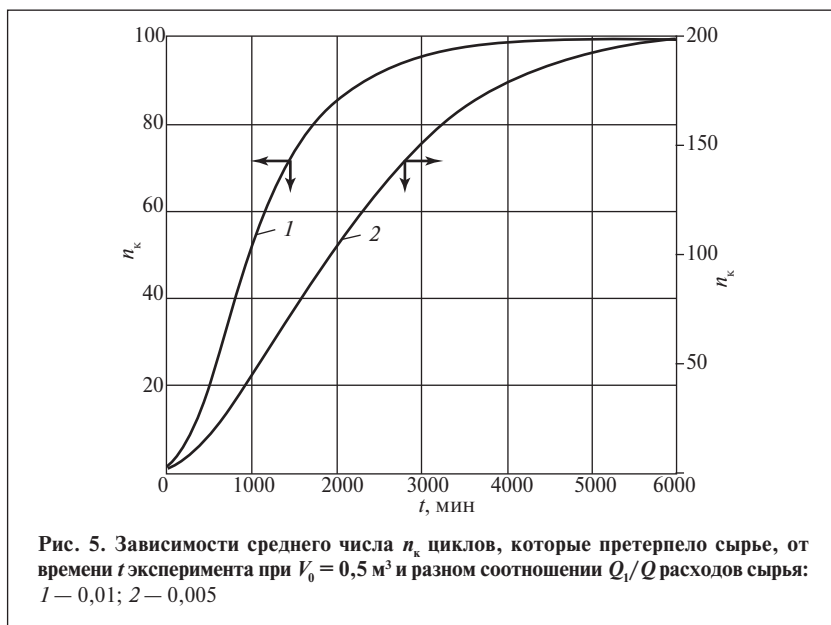


Рис. 4. Зависимость числа n_k кавитационных циклов от времени работы установки, выраженном числом n свершившихся циклов



$$t = 600T = 600 \frac{V_0}{Q} = 600 \frac{0,5}{0,00139} = 216\,000 \text{ с} = 60 \text{ ч}$$

Число n циклов, свершившихся к моменту времени t :

$$n = \frac{t}{T} = \frac{Qt}{V_0}$$

В рассматриваемом примере $n = 0,00278t$, где t — в с, или $0,1668t$, где t — в мин.

Анализ приведенных на рис 5 зависимостей дает возможность сделать следующие выводы.

В зависимости от периода T цикла, объема V_0 циркуляционной емкости и соотношения Q_1/Q расходов среднее число n_k циклов, которым подвергается сырье, можно регулировать в широких пределах — до нескольких сотен.

Как установлено в работе [2], в результате одного акта кавитационного воздействия крекингу подвергается порядка 0,1% прокачанного через кавитатор сырья. В данной работе показано, что предварительная кавитационная обработка сырья может достигать сотен циклов, что дает основание сделать оптимистический прогноз о возможности увеличения глубины переработки нефти на 20–30% путем интенсификации процесса крекинга.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нестеренко А. И., Берлизов Ю. С. — ХТТМ. — 2007. — № 6. , С. 41–42.
2. Нестеренко А. И., Берлизов Ю. С. — Там же. — 2008. — № 4. — С. 41–43.

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.

А. Л. Катков, Е. И. Малов, В. Б. Коптенармусов, А. А. Смыслов,
И. И. Сорокин, А. И. Пушкинский, К. Я. Черненко

ООО «НПО «Диоамар», ООО «Петротранс», НПФ «Олкат»

Очистка углеводородных газов от серосодержащих соединений сорбентами на основе железомарганцевых композиций

В последнее время резко обострилась ситуация с утилизацией попутного нефтяного газа (ПНГ) на промыслах. По сообщению Министерства природных ресурсов (МПР) России, из добываемых в стране 55–60 млрд. м³ ПНГ на переработку направляется лишь 26%, а порядка 30% сжигается. В результате нецелевого сжигания нефтяного газа на факелах бюджет страны ежегодно теряет около 13,5 млрд. дол. США, не считая катастрофического ущерба, наносимого окружающей природной среде продуктами сгорания.

Одной из основных причин нерационального использования ПНГ на всех нефтяных комплексах называют его загрязненность соединениями серы.

У каждой российской нефтяной компании свои стратегия и программа полной утилизации ПНГ. Нефтяные компании готовы инвестировать средства в его переработку и утилизацию. Так, ТНК-ВР планирует в течение длительного (5–10 лет) периода построить более 100 км газопроводов, более 20 компрессорных станций (включая вакуумные) и выделить в 2007 г. на проведение мероприятий по утилизации ПНГ 170 млн. дол.; в 2008 г. — 433 млн. дол.; в 2009 г. — 505 млн. дол.; в 2010 г. — 176 млн. дол.

По оценке МПР, к 2011 г. будет перерабатываться 95% извлекаемого ПНГ. Так, к этому году ОАО «Сибур Холдинг» планирует

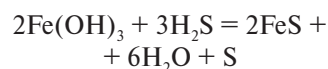
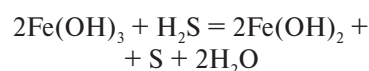
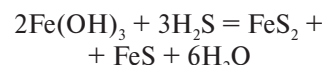
увеличить мощности по переработке ПНГ на 6 млрд. м³, ОАО «Газпромнефть» — обеспечить его переработку на 95%, а компании ТНК-ВР и «Роснефть» — достичь этого показателя уже к 2010 г. ОАО «Сургутнефтегаз» уже перерабатывает попутный газ в указанном объеме.

Наиболее экономически эффективна технология очистки ПНГ от соединений серы с использованием твердых сорбентов. Начиная с 2005 г. ООО «НПО «Диоамар» совместно с Институтом катализа СО РАН, ОАО «ВНИИУС» (г. Казань) и Новокуйбышевским НПЗ проводит работы по синтезированию для очистки ПНГ от соединений серы нового твердого сорбента. В 2006–2007 гг. была разработана серия сорбентов «ДИАС» на основе железомарганцевых композиций, два из которых запущены в промышленное производство.

Совместно с ОАО «ВНИИУС» были проведены на месторождении ЗАО «Троицкнефть» (Республика Татарстан) успешные опытно-промышленные испытания новых твердых сорбентов при очистке углеводородных газов от сероводорода и меркаптанов. На сегодня детально исследован химизм сероочистки углеводородных газов от этих соединений.

Анализ отработанных сорбентов показал, что основным процессом является хемосорбция. Оксиды железа и марганца, содержащиеся в сорбенте, суль-

фитизируются с образованием сульфатных и сульфидных групп [1]. Учитывая, что в составе железомарганцевых композиций преобладают оксиды и гидроксиды железа, химизм процесса упрощенно можно описать следующими уравнениями [2, 3]:



После сорбции сероводорода при температуре 20°C образцы сорбентов содержат кристаллогидраты сульфатов марганца и железа, после адсорбции при 350°C — безводные фазы этих сульфатов. Выделены также высокодисперсные фазы сульфидов марганца и железа [4].

Кроме отмеченных элементов (Mn, Fe) в составе сорбента «ДИАС» присутствуют такие сорбционно-активные компоненты, как оксиды кальция и магния и диоксид кремния, которые играют определенную роль в развитии сероёмкости. Перечисленные оксиды придают сорбенту высокую пористость (до 60 %) и развитую поверхность пор (до 300 м²/г).

В результате сотрудничества с научными организациями были

Таблица 1

Температура процесса, °С	Сероемкость сорбента, % мас.	
	по H ₂ S и RSH	по SO ₂
20	17	—
25	—	23 (до «проскока»), 29 (полная)
150	30	—
350	42	—
460–470	—	Полное разложение с выделением серы (степень конверсии 99%)

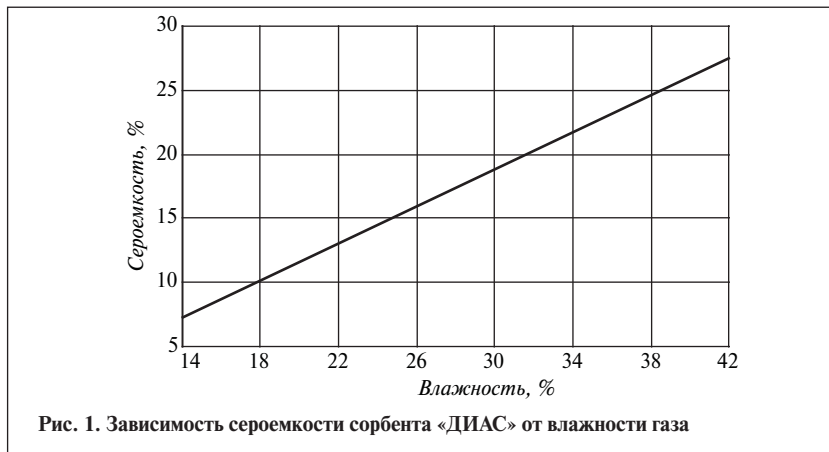


Рис. 1. Зависимость сероемкости сорбента «ДИАС» от влажности газа

изучены механизмы сероочистки разработанных железомарганцевых композиций, их сероемкость и другие актуальные аспекты промышленного применения.

Сероемкость сорбентов исследовали при очистке газов различного состава. Установлено, что их минимальная емкость по данным соединениям составляет 15–17% мас. до «проскока», полная емкость — порядка 24–26% при 25°C. С повышением температуры до 350°C она увеличивается до 40–42% мас. (табл. 1).

Полученные результаты свидетельствуют о том, что до «проскока» сероемкость на реальных газовых потоках составляет 15–20% мас. по сероводороду, меркаптанам и диоксиду серы. Установлено, что с увеличением влажности она повышается (рис. 1).

Следует отметить, что с увеличением температуры процесса от 100 до 300°C скорость насыщения сорбента увеличивается в 1,7 раза. При этом степень очистки газа составляет 99%, степень сульфатации

металлов, содержащихся в сорбенте, включая марганец, достигает 50%.

В рамках исследования было проанализировано влияние температуры процесса адсорбции на сероемкость сорбентов серии «ДИАС» и серийно выпускаемых. В результате сравнения установле-

но, что сорбенты серии «ДИАС» по сероемкости превосходят наиболее широко используемый серийный серопоглотитель: в 10 раз при температурах процесса 20–150°C и в 3–4 раза при температурах процесса 200–400°C (рис. 2).

Институтом катализа СО РАН рекомендованы следующие технологические параметры использования сорбирующих систем производства ООО «НПО «Диомар»: температура процесса — 25–400°C, объемная скорость подачи сырья — 400–1000 ч⁻¹.

Технология очистки газов с использованием твердых регенерируемых сорбентов серии «ДИАС» отличается простой аппаратного оформления и простотой ведения процесса, не требует эксплуатационных затрат. Как правило, она осуществляется в статическом слое сорбента без применения постоянно работающих механизмов и насосно-компрессорного оборудования.

Твердые сорбирующие системы с точки зрения технологии и экономики процесса рекомендованы к использованию на

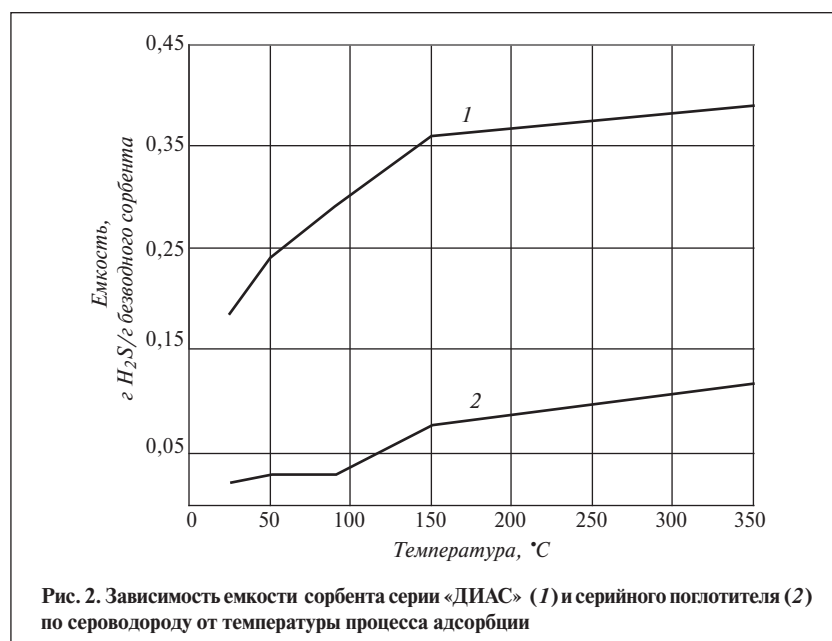


Рис. 2. Зависимость емкости сорбента серии «ДИАС» (1) и серийного поглотителя (2) по сероводороду от температуры процесса адсорбции

Таблица 2

Показатели	Твердые сорбенты «ДИАС»	Жидкие поглотители Red-Ox*	Клаус-системы*
Очищаемый газ	Кислотный; природный	Кислотный; природный	Кислотный
Чувствительность к отклонениям параметров эксплуатации	Не чувствительны	Чувствительны	Чувствительны
Объемная скорость подачи сырья, ч ⁻¹	0–900	—	—
Расходы			
текущие, руб/кг серы	0	8,5	Очень высокие
на оборудование	Средние	Выше среднего	Очень высокие
Экономическая целесообразность применения в зависимости от содержания серы в углеводородном газе	< 150 кг/сут.	150–20 000 кг/сут.	> 20 000 кг/сут.

*При использовании технологии аминовой очистки или Клауса требуется доочистка «хвостов» ввиду неполной конверсии процесса.

установках очистки производительностью по сере до 150 кг/сут. [5, 6].

Твердые сорбенты серии «ДИАС» на основании результатов технико-экономического анализа процессов сероочистки углеводородных газов, по-видимому, можно реко-

мендовать для использования преимущественно в системах сероочистки производительностью по сере до 150 кг/сут. [1, 6] (табл. 2).

В результате применения твердых сорбентов серии «ДИАС» появляются возможности: направлять очищенный ПНГ в

систему действующих газопроводов; использовать его в качестве дополнительного источника энергии для собственных нужд нефтедобычи; значительно улучшить экологическую обстановку в районах интенсивной эксплуатации нефтяных месторождений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рипан Р., Четяну И. Неорганическая химия. Химия металлов. — М.: Мир. — Т. 2. — 1972. — 871 с.
2. Агаев Г. А., Настека В. И., Сеидов З. Д. Окислительные процессы очистки сернистых природных газов и углеводородных конденсатов. — М.: Недра, 1996. — С.50.
3. Машкина А. В. Гетерогенный катализ в химии органических соединений серы. — Новосибирск: Наука, 1977. — С.32–57.
4. Машкина А. В. Катализ реакций органических соединений серы. — Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005. — С. 20.
5. Технология переработки природного газа и конденсата. Справочник. — М.: Недра. — Т. 1. — 2002. — С. 250.
6. Семенова Т. А., Лейтес И. Л., Аксельрод Ю. В. и др. Очистка технологических газов. — М.: Химия, 1977. — С. 287.

Вниманию специалистов!

С. Н. Оноиченко

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.

Органоминеральные адсорбенты, полученные на основе цеолитов с использованием крекинг-остатков

Пропитыванием отработавших в процессе переработки нефти цеолитов раствором крекинг-остатка в фурфуроле можно получать органоминеральные адсорбенты для сорбции и концентрирования токсичных металлов (As, Pb, Hg) из сточных вод. Эти адсорбенты по сравнению с промышленным КАД-иодным, применяемым для очистки сточных вод, обладают лучшей сорбционной способностью. При их использовании степень очистки от радионуклидов цезия-137 и кобальта-60 выше, чем при использовании природных сорбентов и углеродного адсорбента БАУ, соответственно на два и один порядок.

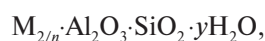
Ранее [1–5] показано, что в качестве связующих и компонентов шихты при получении адсорбентов перспективно использовать крекинг-остатки, представляющие собой многофункциональные соединения. Они состоят из конденсированных ароматических структур с небольшим числом гетероциклов и малым числом алкильных заместителей. В молекулах этих остатков содержатся двойные связи, по которым протекают реакции полимеризации и трехмерного структурирования. Поэтому крекинг-остатки, подобно дивинилбензолу, бутадиену и диметакрилатам гликолей, являются сшивающими (структурирующими) агентами.

В ряде процессов переработки нефти используют цеолиты, особенно в большом количестве — при депарафинизации фракции 200–300°C. Извлеченные ими парафины десорбируют аммиаком, а цеолиты прокаливают. Цеолиты рециркулируют в процессе в течение 4–5 лет, затем их заменяют. Отработавшие цеолиты захоранивают в специальных могильниках, которые занимают значительные территории вне завода.

Цель данной статьи — исследование возможности исполь-

зования отработавших цеолитов как сорбентов в других областях, а также для получения различных практически важных и экономически целесообразных продуктов, поскольку стоимость такого сырья крайне низкая.

Отработавшие цеолиты имеют общую формулу



где М — щелочной или щелочно-земельный металл; n — степень его окисления.

Их плотность составляет 700–780 кг/м³ при диаметре зерна 2–4 мм.

На основе отработавших цеолитов для квалифицированного их использования впервые были получены органоминеральные адсорбенты. Цеолиты пропитывали раствором крекинг-остатка в фурфуроле. Пропитывающее связующее (импрегнант) готовили смешиванием крекинг-остатка и технического фурфурола с добавлением кислого гудрона процесса очистки бензола.

Физико-химические характеристики использованного остатка термического крекинга: плотность — 1003 кг/м³; коксуемость — 39,4%; температура размягчения по (КиШ) — 82°C; иодное число — 93 г I₂/100 г; со-

держание, % мас.: асфальтенов — 34,5; карбенов и карбоидов — 6,6; серы — 2,3.

Кислый гудрон содержал, % мас.: смолисто-асфальтеновых веществ — 34, серной кислоты — 26. Фурфурол можно использовать и после потери срока годности, но не затвердевший.

Пропитку цеолита полученным раствором проводили на установке, представляющей собой колонку длиной 30 см и шириной 10 см с дном из пористого стекла. К нижней части колонки присоединен приемник для сбора остатка импреганта. Он боковым краном, расположенным в нижней части колонки после пористого дна, подсоединен через дроссельную склянку к вакуум-создающей системе.

Колонку наполовину заполняют отработавшим цеолитом и пропускают импрегнант. Как только импрегнант, не задерживаясь, пройдет через слой цеолита, колонку закрывают и включают насос для отсоса его остатка на 10–12 мин. Пропитанный цеолит высыпают на плоский металлический поддон и дают отвердеть импрегнанту в течение 24 ч. Затем его карбонизируют во вращающейся печи с диоксидом углерода при 800±10°C и активируют в той же

Таблица 1

Длительность контактирования с сорбентом, ч	Сорбционная емкость (мг/г) по металлу					
	меди	цинку	свинцу	ртути	мышьяку	железу
<i>Органоминеральный адсорбент</i>						
2	0,10	0,26	0,88	0,03	3,53	18,2
4	0,30	0,56	1,57	0,07	7,54	35,1
8	0,45	0,87	2,16	0,10	11,20	46,1
24	0,63	1,20	3,26	0,10	15,42	76,0
48	0,85	1,56	4,18	0,15	19,00	94,7
72	1,35	1,96	4,93	0,19	22,44	112,8
96	1,56	2,47	5,47	0,21	27,26	118,1
120	1,78	2,58	6,42	0,26	31,58	126,2
<i>Активный уголь КАД-иодный</i>						
120	1,85	3,00	5,26	0,28	27,41	123,3

Таблица 2

Длительность контактирования с сорбентом, ч	Сорбционная емкость (мг/г) по свинцу			
	отработавшего цеолита		активного угля КАД-иодный	анионита АМ-2Б
	до пропитки	после пропитки		
2	2,2	3,0	3,3	3,2
4	3,7	5,7	6,5	4,2
8	5,1	8,0	7,5	5,0
24	5,4	10,4	9,9	6,0
48	7,2	13,1	12,6	6,8
72	9,0	16,2	15,6	8,6
96	10,8	18,3	19,0	12,5
120	11,9	21,7	21,5	15,4

Примечание. Исходная концентрация свинца — 2,34 мг/дм³.

Таблица 3

Длительность контактирования с сорбентом, ч	Сорбционная емкость (мг/г) по мышьяку			
	отработавшего цеолита		активного угля КАД-иодный	анионита АМ-2Б
	до пропитки	после пропитки		
<i>При концентрации мышьяка 26,2 мг/дм³</i>				
2	5,64	11,20	6,60	12,52
4	9,34	18,12	12,76	21,90
6	7,04	19,10	24,02	25,66
24	14,54	27,40	31,52	40,02
48	15,80	32,67	34,50	40,02
72	15,80	34,38	37,52	40,02
96	21,42	46,35	43,06	48,24
120	23,30	47,42	43,12	48,24
<i>При концентрации мышьяка 2,69 мг/дм³</i>				
2	0,16	0,02	0,06	0,12
8	0,30	0,49	0,07	0,30
24	0,46	0,51	0,20	0,32
72	0,48	0,53	0,54	0,32
120	0,54	0,64	0,58	0,40

печи при 820±10°С с водяным паром до степени обгара 30–35%. Получаемый органоминеральный адсорбент имеет развитую поверхность — 1020 м²/г (измерена методом БЭТ).

Для определения областей использования органоминеральных адсорбентов была исследована очистка от токсичных металлов сточных вод с фабрики ОАО «Южуралзолото». Ее состав, мг/дм³: мышьяк — 2,88; медь — 0,1; цинк — 0,19; свинец — 0,4; ртуть — 0,04; железо — 39; рН 7,98. Кинетику сорбции определяли* по методике [6].

Опыты, результаты которых приведены в табл. 1–3, проводили в статических условиях при постоянной концентрации целевого компонента со сменной раствора. Масса используемых в опытах сорбентов составляла 0,25 г, отношение массы сорбента к массе (объему) раствора — 1:2000. Концентрацию металлов определяли фотоколориметрическим методом с диэтилдитиокарбаминатом серебра. В качестве объекта сравнения использовали активный уголь КАД-иодный (крупность частиц 1–0,65 мм) и бифункциональный анионит АМ-2Б макропористой структуры смешанной основности (крупность частиц 1–0,65 мм). По сорбционной способности органоминеральный адсорбент при извлечении ртути и свинца из многокомпонентных растворов не хуже, чем активный уголь КАД-иодный, а при извлечении мышьяка лучше его.

Более детально исследовано в лабораторных условиях извлечение из растворов мышьяка и свинца. Мышьяк вводили в воду в виде щелочного раствора мышьяковистого ангидрида (As₂O₃), свинец — в виде смеси PbO + HNO₃, которая в растворе давала азотнокислый

* Определение выполнено в Кочкарской пробирно-аналитической лаборатории А.И. Грабовским и Л.А. Гатауллиной.

свинец. Исходные концентрации этих металлов в растворах составляли соответственно 26,2 и 2,34 мг/дм³.

Были проведены опыты по концентрированию металлов. Кинетику сорбции мышьяка определяли в статических условиях при постоянной концентрации целевого компонента со сменой раствора.

Как видно из табл. 3, сорбция мышьяка при низких его концентрациях незначительна всеми сорбентами. При высоких концентрациях мышьяка органоминеральный адсорбент сорбирует его лучше, чем КАД-иодный, и примерно так же, как анионит АМ-2Б. Более быстрое насыщение мышьяком органоминерального адсорбента по сравнению с КАД-иодным обусловлено более высоким уровнем его кинетических свойств.

Исследована возможность использования пропитанных цеолитов для сорбции радионуклидов. Их сорбционную способность определяли* согласно ГОСТ 29114–91 и рекомендациям работы [7] по наиболее радиотоксичному из γ -изотопов: цезию-137 с периодом полураспада $T_{1/2} = 5,25$ лет и удельной активностью $3,3 \cdot 10^3$ Бк/л. Удельная активность раствора по цезию-137 составляла 2,8 МБк/л.

Навеску (1 г) органоминерального адсорбента помещали в стакан с радиоактивным рас-

* Исследования сорбционных свойств проведены М.С. Олейником (Сосновоборский НИИ).

Таблица 4

Сорбент	Коэффициент K_d распределения изотопа, мл/г	Степень очистки, %	Коэффициент K_0 очистки
<i>При сорбции цезия-137</i>			
БАУ	80	62	2,6
Глина	2700	98	54
Вермикулит	4800	99	98
Клиноптилолит	5900	99,2	120
Органоминеральный	6700	99,6	223
<i>При сорбции кобальта-60</i>			
Шунгит	90	64	2,7
Глина	170	78	4,5
Органоминеральный	1230	96,7	32

твором (50 мл). После сорбции изотопа на образце через 1 сут. после фильтрования определяли остаточную активность раствора. Опыты проводили с использованием водопроводной воды, содержащей 0,2 мг/л железа, 0,1 мг/л нитратов, 15 мг/л хлоридов, 30 мг/л сульфатов. Жесткость воды — 4,2 мг-экв/л.

Для определения концентрации радионуклидов в растворе измеряли их радиоактивность с помощью γ -спектрометра на базе анализатора АИ-4096–3М-В/100 с блоком детектирования ДГДК-15А.

Эффективность сорбции изотопа оценивали по коэффициенту K_d его распределения, который показывает избирательность раствора по отношению к исследуемому изотопу в условиях опыта. Рассчитывали этот коэффициент по формуле

$$K_d = (A_0 - A_k)(V / A_k)m,$$

где A_0 , A_k — радиоактивность соответственно исходного и конеч-

ного (равновесного) растворов, Бк; V — объем жидкой фазы, мл; m — масса сорбента, г.

Данные табл. 4 показывают, что органоминеральный адсорбент эффективнее известных сорбентов: он превосходит их по коэффициенту K_0 на один-два порядка. Степень очистки им достигает почти максимального значения — 99,6–99,7%.

Данные сорбции кобальта-60 можно экстраполировать на сорбцию изотопов некоторых тяжелых металлов: Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn. Перечисленные металлы имеют емкость около 1 мг-экв/г и сорбируются аналогично.

Таким образом, впервые полученные органоминеральные адсорбенты (импрегнированные, т. е. пропитанные цеолиты) могут быть успешно использованы в экологических целях — для очистки сточных вод от радионуклидов и токсичных металлов, а также для концентрирования последних.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Поконова Ю. В. Нефтяные остатки. — СПб.: Рикон, 2008. — 229 с.
2. Поконова Ю. В., Спейт Дж. Использование нефтяных остатков. — СПб.: ИК «Синтез», 1992. — 291 с.
3. Поконова Ю. В. Нефть и нефтепродукты. — СПб.: Профессия, 2003. — 902 с.
4. Роконова Ю. В. — Fuel Sci. & Technol. Intern. — 1991. — V. 9. — N 10. — P. 1245–1255.
5. Роконова Ю. В. — Ibid. — 1993. — V. 11. — N 7. — P. 875–885.
6. Поконова Ю. В., Грабовский В. И. — Цветные металлы. — 1995. — №5. — С. 26–28.
7. Неймарк Н. Е. — Известия АН СССР. Серия химическая. — 1965. — №6. — С. 95–97.